

**ZUR ENERGIEDELLE VON DIRADIKALEN –
3,4 – DIMETHYLEN – 2,5 – FURANDIYL;**

**UND ZUR SYNTHESE
OPTISCH AKTIVER 2,3,7-NONATRIENE**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades

der Abteilung für Chemie

der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Birgit Stevermann

aus Gelsenkirchen-Buer

Bochum 1988





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543113_0020

**ZUR ENERGIEDELLE VON DIRADIKALEN –
3,4 – DIMETHYLEN – 2,5 – FURANDIYL;**

**UND ZUR SYNTHESE
OPTISCH AKTIVER 2,3,7-NONATRIENE**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades

der Abteilung für Chemie

der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Birgit Stevermann

aus Gelsenkirchen-Buer

Bochum 1988

Referent:

Prof. Dr. W.R. Roth

Korreferent:

Prof. Dr. W. Kirmse

Tag der Disputation:

27.06.1988

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1985 bis Februar 1988 im Institut für Organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W.R. Roth, danke ich für das Thema dieser Arbeit und für die stets gewährte Unterstützung bei ihrer Durchführung.

Meinen Eltern in Dankbarkeit



Inhaltsverzeichnis

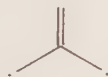
	Seite
I. Einleitung	1
II. Zur Chemie der Diradikale 3,4-Dimethylen-2,5-furandiyl (<u>3</u>) und 2,3-Dimethylen-1,4-cyclopentadiyl (<u>4</u>)	6
1. Synthese von Furocyclobuten (<u>5</u>)	6
1.1. Darstellung von 2,3-Dimethylen-7-oxanorbornan (<u>20</u>)	7
1.2. Pyrolyse von 2,3-Dimethylen-7-oxanorbornan (<u>20</u>)	9
1.3. Pyrolysen von 3-Oxa-7-thiabicyclo[3.3.0.]octa-1,4-dien-7-dioxid (<u>28</u>)	10
1. 1. Darstellung von 3-Oxa-7-thiabicyclo[3.3.0.]octa-1,4-dien-7-dioxid (<u>28</u>)	10
2. Pyrolyse von <u>28</u>	11
2. Spektroskopische Untersuchungen von Furocyclobuten (<u>5</u>)	13
3. Zur Energiehyperfläche des 3,4-Dimethylen-2,5-furandiyl (<u>3</u>)	19
3.1. Thermolyse von Furocyclobuten mit hohem Sauerstoff-Überschuß	20
3.2. Thermolyse von Furocyclobuten mit Sauerstoff im Unterschuß	23
3.3. Diskussion	34
4. Synthese von 1,2,5,6-Heptatetraen (<u>6</u>)	38

5.	Zur Energiemulde des 2,3-Dimethylen-1,4-cyclopentadiyls (<u>4</u>)	41
5.1.	Thermolysen von 1,2,5,6-Heptatetraen ohne Sauerstoff	42
	1. Identifizierung des Produktes B	43
	2. Identifizierung der Produkte C und D	48
	3. Aktivierungsparameter für die Bildung von 2,3-Dimethylen-1,4-cyclopentadiyl (<u>4</u>)	51
5.2.	Zur Energiedelle des Diradikals <u>4</u>	55
III.	Trans-2,3,7-Nonatrien: Ein synthetischer Beitrag zur Diskussion der nicht-konzertierten Cope-Umlagerung	65
1.	Stereochemie der nicht-konzertierten Cope-Umlagerung	65
2.	Syntheseweg zum optisch aktiven trans-2,3,7-Nonatrien	73
2.1.	Synthese einer optisch aktiven Vorstufe	74
2.2.	Versuch einer Enantiomerentrennung auf der Stufe der Propargylester <u>75</u> und <u>76</u>	79
2.3.	Racematspaltung von trans-6-Octen-1-in-3-ol (<u>74</u>)	80
	1. Darstellung von trans-6-Octen-1-in-3-on (<u>81</u>)	80
	2. Versuch einer asymmetrischen Reduktion des Ketons <u>81</u>	82
	3. Klassische Racematspaltung von trans-6-Octen-1-in-3-ol (<u>74</u>)	83
	4. Bestimmung der optischen Reinheit	85
3.	Ausblick	89

	Seite
4. Versuche zur Klärung der Stereochemie der Cyclopropylidenaddition	90
4.1. Darstellung von cis,cis-2,6-Octadien (cis,cis- <u>13</u>)	91
4.2. Reaktion von cis-1-Methyl-2-(cis-3-pentenyl)- cyclopropyliden (cis,cis- <u>89</u>)	93
IV. Zusammenfassung	98
V. Beschreibung der Versuche	100
VI. Literaturverzeichnis	170

I. EINLEITUNG

Diradikale werden seit langem als Intermediate photochemischer und thermischer Reaktionen postuliert¹⁾ und nehmen somit eine zentrale Stellung in der mechanistischen organischen Chemie ein. Trotzdem ist das Wissen über diese Klasse von Verbindungen gering. Nur wenige Vertreter konnten bisher spektroskopisch charakterisiert werden, und die Zahl derer, von denen wir genauere Kenntnisse über die Hyperfläche besitzen, ist sehr klein. Gerade diese ist aber im Hinblick auf die Chemie der Diradikale interessant. Zwar ist durch viele Beispiele belegt, daß die Rekombination freier Radikale ein stoßkontrollierter Prozeß²⁾ ist, bei dem praktisch keine Aktivierungsbarrieren zu überwinden sind³⁾; doch sind die Verhältnisse bei analogen intramolekularen Reaktionen offenkundig verschieden, wie die Matrix-Isolierung einiger Diradikale zeigt. Benson's Vorstellungen von substantiellen Barrieren⁴⁾ ist in jüngeren Zeiten mehrfach widersprochen worden⁵⁾. Auf der anderen Seite ist es in einigen Fällen gelungen, diese Barriere experimentell zu bestimmen. So erhielt Scholz⁶⁾ für die Energiedelle des 2,3-Dimethylen-cyclohexadiyls 1 ca. 16 kcal/mol, und Dowd ermittelte für den Ringschluß des Trimethylenmethans 2 eine Aktivierungsenergie von ca. 7 kcal/mol.

12

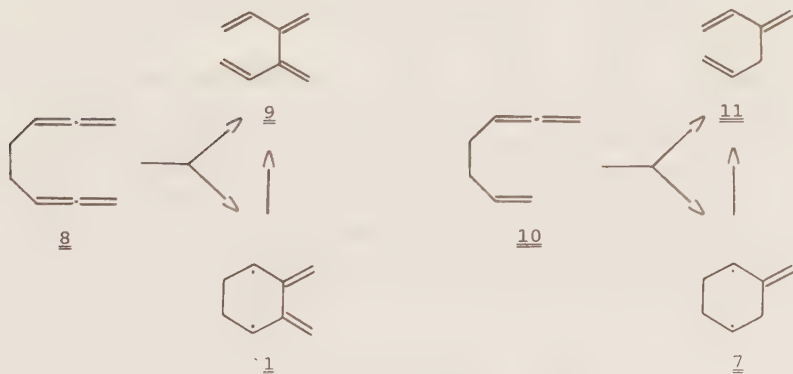
Auch der gelungene Versuch Berson's⁸⁾, daß 3,4-Dimethylenfuran 3 in einer Matrix zu isolieren, spricht für eine Aktivierungsbarriere des Diradikals.

Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß für das Auftreten nennenswerter Energiemulden spezielle strukturelle Bedingungen erfüllt sein müssen.

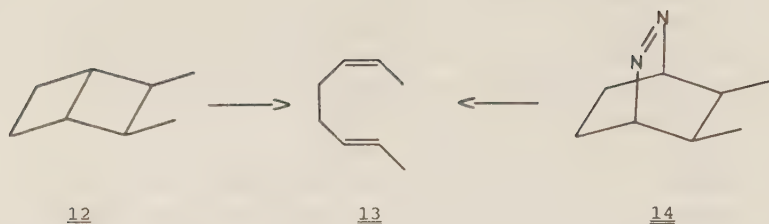
Das Ziel des ersten Teils der vorliegenden Arbeit war, genauere Kenntnisse über die für Rekombinationsschwellen verantwortlichen Faktoren zu gewinnen. Dafür sollte die Thermochemie des 3,4-Dimethylenfurans 3 und des 2,3-Dimethylen-1,4-cyclopentadiyls 4 untersucht werden. Als Vorläufer für die Diradikale boten sich Furocyclobuten 5 bzw. 1,2,5,6-Heptatetraen 6 an.

5364

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Struktur des bei nicht-konzertierten Cope-Umlagerungen durchlaufenen Intermediats. Während die Cope-Umlagerung ursprünglich als Prototyp einer konzertierten Reaktion angesehen wurde, hat Doering⁹⁾ später auch einen nicht-konzertierten Mechanismus zur Diskussion gestellt. Eine erste experimentelle Stütze fand diese These durch Arbeiten von Dewar¹⁰⁾ und Schmid¹¹⁾, die bei 2,5-disubstituierten 1,5-Hexadienen einen ungewöhnlich großen Substituenteneffekt beobachteten. Der unmittelbare Nachweis konkurrierender Reaktionskanäle gelang erstmals durch Scholz⁶⁾ und Jelich¹²⁾ durch Abfangen des Diradikals 1 bei der Umlagerung des Bisallens 8.



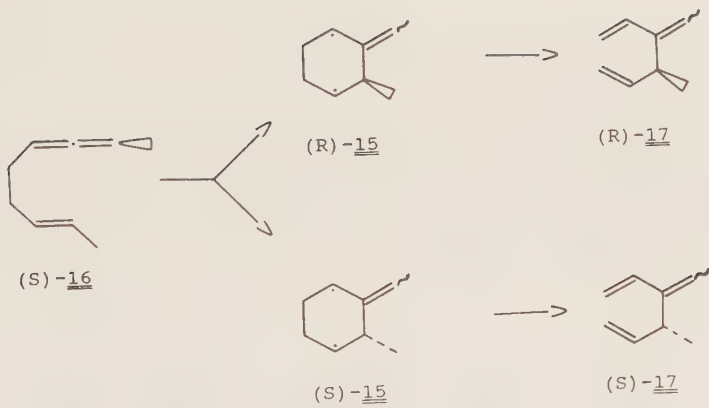
Stereochemische Analysen ergaben wiederholt eine Sessel-Geometrie für den konzertierten Reaktionskanal¹³⁾. Die gleiche Geometrie konnte auch für den zweiten Schritt der nicht-konzertierten Cope-Umlagerung nachgewiesen werden. So führt die Thermolyse der exo,exo-Verbindungen 12 bzw. 14 fast ausschließlich (>96%) zum cis,trans-Dien 13.



Ungeklärt ist jedoch bis heute die Geometrie des Übergangszustandes für die Bildung des intermediären 1,4-Diradikals. Versuche von Hilterhaus¹⁵⁾, durch Thermolyse von sterisch markierten Derivaten des Bisallens 8 zu einer Aussage zu kommen, erwiesen sich als vergeblich, da die stereochemische Information auf der Stufe des sehr langlebigen Diradikals verloren ging.

Günstigere Voraussetzungen für eine solche Untersuchung sollte das Cope-System 10 beinhalten, an dem Wollweber¹⁶⁾ zeigen konnte, daß auch hier neben dem konzertierten Reaktionskanal ein zweistufiger Weg mit 7 als Intermediat existiert. Dieses Diradikal befindet sich in einer Energiedelle von nur ca. 9 kcal/mol gegenüber 16 kcal/mol bei 1, und der Verlust an stereochemischer Information ist damit weit geringer.

Das Ziel des zweiten Teils der vorliegenden Arbeit war daher, einen Syntheseweg für die optisch reinen Enantiomere des 2,3,7-Nonatriens 16 zu finden.



II. Zur Chemie der Diradikale 3,4-Dimethylenfuran-2,5-diyl (3) und 2,3-Dimethylen-1,4-cyclopentadiyl (4)

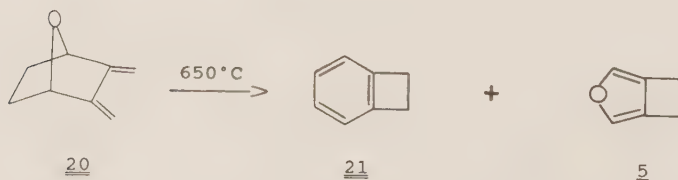
1. Synthese von Furocyclobuten (5)

Für die Darstellung des Furocyclobutens (5) stehen drei Methoden zur Verfügung. Die historisch älteste Synthese geht auf Bergman und Vollhardt¹⁷⁾ zurück, die durch Thermolyse des Epoxids 18 das sehr empfindliche Trien 19 erhielten, dessen selektive Hydrierung 5 ergab.



Dieser Weg scheidet aber für eine präparative Generierung von 5 wegen der extremen Instabilität von 19 aus.

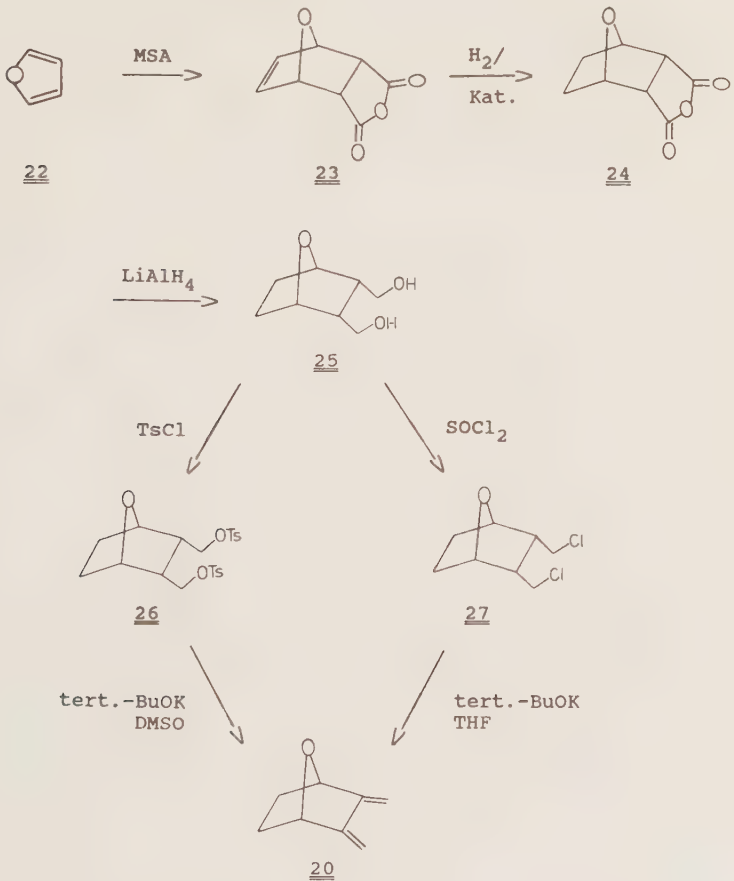
Attraktiver erscheint der von Vogel¹⁸⁾ bestimmte Syntheseweg, der durch Pyrolyse von 20 zu einem Gemisch an Benzocyclobuten 21 und Furocyclobuten 5 kommt.



1.1. Darstellung von 2,3-Dimethylen-7-oxanorbornan (20)

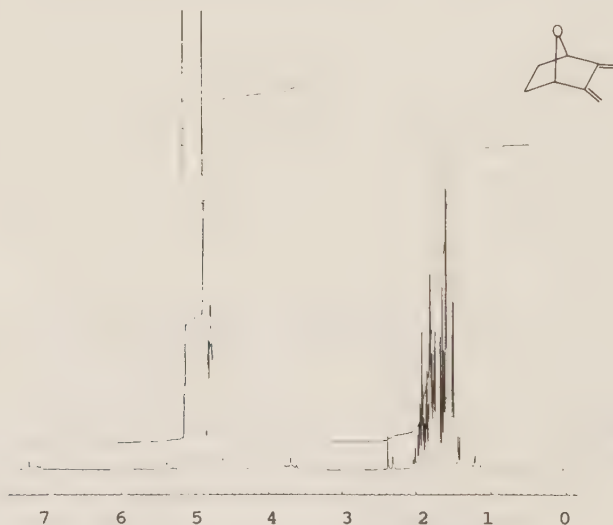
Die Darstellung dieser Verbindung wurde auf dem in Schema 1 aufgezeigten Weg durchgeführt.

Schema 1: Syntheseweg zur Darstellung von 20



Das aus Furan und Maleinsäureanhydrid gewonnene Addukt 23 kann problemlos zu 24 hydriert werden. Anschließende Reduktion mit Lithiumalanat führt zum Diol 25, das mit Tosylchlorid zum Ditosylat 26 umgesetzt wurde. Doch sowohl dieser Schritt als auch die nachfolgende Eliminierung mit Kalium-tert.-Butanolat in DMSO laufen nicht mit zufriedenstellenden Ausbeuten ab. Weitaus verlustärmer sind die Reaktionen des Diols 24 mit Thionylchlorid zum Dichlorid 27¹⁹⁾ sowie dessen Umsetzung mit Kalium-tert.-Butanolat in THF zum Dien 20.

Abb. 1: ^1H -NMR-Spektrum von 20 (CDCl_3 , 80 MHz)



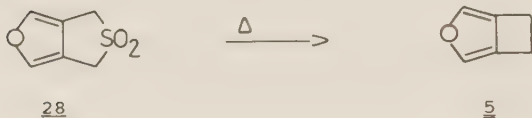
1.2. Pyrolyse von 2,3-Dimethylen-7-oxanorbornan (20)

Die Thermolyse von 20 wurde in einem mit Quarzsplittern gefüllten Pyrolyserohr (s. exp. Teil) durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß der Umsatz, die Produktzusammensetzung und damit auch die Ausbeute sehr stark von den äußeren Bedingungen abhängig waren, die von Vogel¹⁸⁾ erzielten Ergebnisse aber nicht reproduziert werden konnten. Bei einem Druck $<10^{-3}$ Torr sollte der Umsatz bei 600°C 5% und bei 800°C 80-90% betragen. Als ideale Thermolysetemperatur war 650°C angegeben. Oberhalb dieser Temperatur hatte Vogel Toluol als Hauptprodukt und Zersetzungsprodukte des bei diesen Temperaturen instabilen Furocyclobutens 5 gefunden; bei Temperaturen $<650^{\circ}\text{C}$ trat Benzocyclobuten (21) als Hauptprodukt auf.

Da Spuren von Säure die Abspaltung von Wasser und damit die gleichzeitige Bildung von Benzocyclobuten katalysieren, wurden die Quarzsplitter mit Kalilauge deaktiviert. Trotzdem waren alle Versuche, Furocyclobuten durch Thermolyse von 20 im Vakuum darzustellen, vergeblich. Das Einspritzen einer reinen Probe des Eduktes in die heiße Zone des Ofens ergab nur Polymere. Bei dem Versuch, das Edukt mittels eines feinen Stickstoff-Stromes durch das Rohr treiben zu lassen, wurde selbst bei Temperaturen oberhalb 700°C kein nennenswerter Umsatz erzielt. Auch die Durchführung einer Thermolyse in Lösung (Hexan) bei 660°C lieferte zu 95% Edukt. Eine Wiederholung bei 700°C führte schließlich zu zwei Hauptprodukten, die als Toluol (17%) und Benzocyclobuten (25%) identifiziert wurden. Furocyclobuten hingegen entstand nur in vernachlässigbar kleinen Mengen (1,5%). Bei weiterer Temperatursteigerung nimmt der Anteil an Toluol im Einklang mit der Literatur¹⁸⁾ stark zu. Weitere Variationen der Reaktions-temperatur und -bedingungen erschienen wenig erfolgversprechend.

1.3. Pyrolyse von 3-Oxa-7-thiabicyclo[3.3.0]octa-1,4-dien-7-dioxid (28)

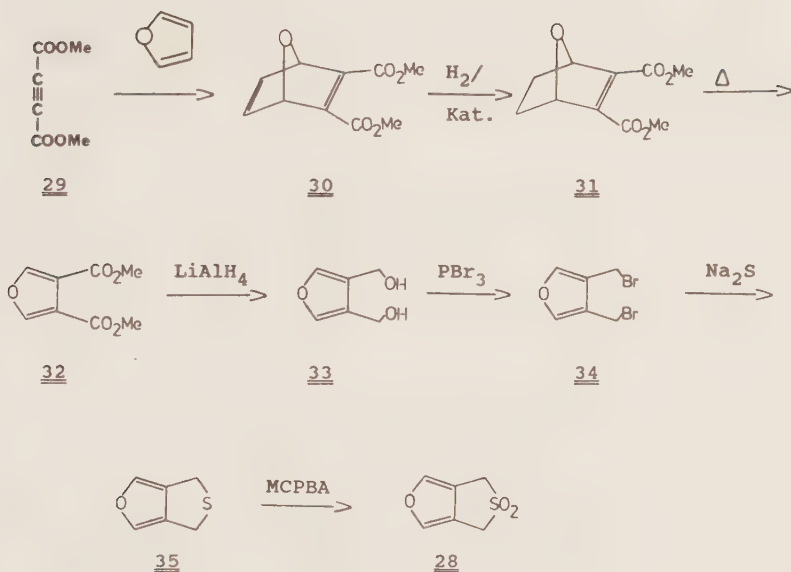
Ein dritter Weg zu Furocyclobuten 5 wurde von Wittich²⁰⁾ angegeben, der die Pyrolyse von 3-Oxa-7-thiabicyclo[3.3.0]octa-1,4-dien-7-dioxid (28) beschrieben hat.



1.3.1. Darstellung von 28

Ein präparativ günstiger Weg zur Synthese des Schwefeldioxids 28 ist in Schema 2 dargestellt.

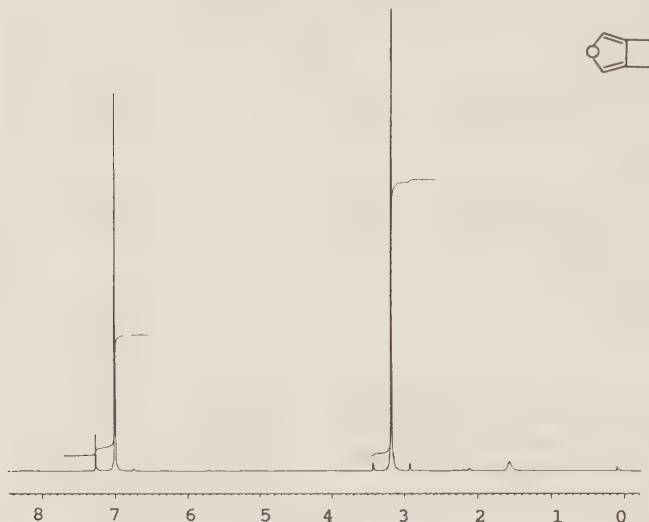
Ausgehend von Acetylendicarbonsäuredimethylester²¹⁾ erhält man mit Furan das Diels-Alder-Addukt 30, das leicht zu 31 hydriert werden kann. Thermische Abspaltung von Ethylen führt zu dem Furan-Derivat 32, das nach Reduktion mit Lithiumalanat und anschließender Umsetzung mit Phosphortribromid das Dibromid 34 ergibt. Der Hetero-Ringschluß wird mit Natriumsulfid durchgeführt²²⁾. Bei der Oxidation der Schwefelverbindung 35 zum Zielmolekül 28 hat sich m-Chlorperbenzoesäure als Oxidationsmittel bewährt.

Schema 2: Synthese von 281.3.2. Pyrolyse von 28

Die Thermolyse von 28 wurde in demselben, oben beschriebenen Quarzrohr durchgeführt. Die von Wittich²⁰⁾ am analytischen System unter idealen Reaktionsbedingungen ($550^\circ C$; 10^{-2} Torr) erzielten Ergebnisse können ohne Weiteres reproduziert werden. Das erhaltene Furocyclobuten 5 wird gaschromatographisch isoliert und durch seine spektroskopischen Daten identifiziert.

Da diese Verbindung in reiner Form sehr schnell polymerisiert, empfiehlt es sich, sie - neat oder in Lösung - auf Trockeneis aufzubewahren.

Abb. 2: ^1H -NMR-Spektrum von 5 (CDCl_3 , 80 MHz)



gen sind trotz der gegenüber Furan auftretenden Verschiebungen immer noch charakteristisch für eine sp^2 -Hybridisierung und stehen im Einklang mit den von Schindler²⁴⁾ berechneten Werten (s. Tab. 1), wobei dem Rechenwert reine sp^2 -hybridisierte C-Atome zugrunde liegen.

Tab. 1: ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten von 5 und Furan zum Vergleich (in δ/ppm)

	exp.	<u>5</u> ber.	Furan exp.	ber.
C(1),C(6)	131,051	134,3	142,999	148,7
C(2),C(5)	126,304	124,0	109,408	112,4
C(3),C(4)	24,931	19,2		

Durch die Einführung des Vierringes wird der Winkel $\angle\text{C2-C5-C4}$, entsprechend $\angle\text{C2-C3-H3}$ im Furan, von $127,6^\circ$ ²⁵⁾ auf $93,3^\circ$ extrem stark verkleinert. Dies bedingt gleichzeitig eine enorme Aufweitung des Außenwinkels $\angle\text{C4-C5-C6}$ auf $158,5^\circ$, der im Furan ($\angle\text{C4-C3-H3}$) nur $126,1^\circ$ beträgt. Das aber bedingt, daß der Innenwinkel des Furans ($\angle\text{C1-C2-C3}$) von 106° auf 108° ($\angle\text{C1-C2-C5}$) im Furocyclobuten aufgeweitet wird. Prinzipiell existieren für den Fünfring drei Möglichkeiten, dieser erzwungenen Strukturänderung zu begegnen. Bei Beibehaltung der konstanten Bindungslänge von $1,36 \text{ \AA}$ wird der Furanring derart deformiert, daß der Sauerstoff in die Ringfläche hineinwandert; der Winkel $\angle\text{C1-O-C6}$ wird dadurch aufgeweitet (Abb. 6a).

Andere extreme Möglichkeiten bestehen bei Konstanthaltung des Bindungswinkels $\angle\text{C1-O-C6}$ in der alleinigen Verlängerung der C-O-Bindungslänge (Abb. 6b) bzw. in der Verkürzung der C=C-Doppelbindung (Abb. 6c).

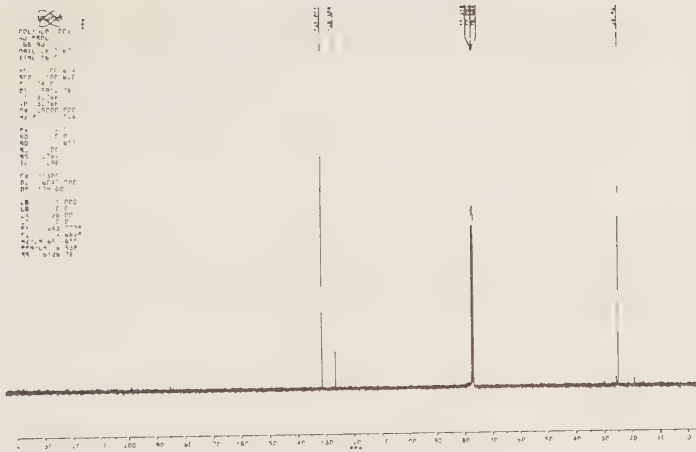
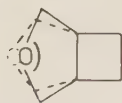


Abb. 4: ^{13}C -NMR-Spektrum von 5 (CDCl_3 , 100,614 MHz)

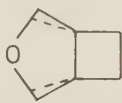


Abb. 5: ^{13}C -NMR-Spektrum von Furan zum Vergleich

Abb. 6: Möglichkeiten des Furanrings, die durch Anellierung des Vierrings aufgebaute Ringspannung herabzusetzen



a) Winkelaufweitung
von $\angle \text{C1-O-C6}$



b) Verlängerung
von $d(\text{C-O})$



c) Verkürzung
von $d(\text{C=C})$

Augenscheinlich kostet das System ein Kompromiß aus allen drei Möglichkeiten (Aufweitung von $\angle \text{C1-O-C6}$ von $106,3^\circ$ auf $107,7^\circ$, Verlängerung von $d(\text{C-O})$ auf $1,39 \text{ \AA}$, Verkürzung von $d(\text{C=C})$ auf $1,34 \text{ \AA}$) weniger Energie als eine alleinige C-O-C-Winkelaufweitung.

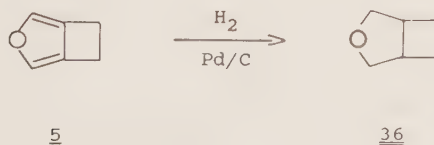
Dies läßt sich aber nur dann verstehen, wenn mit der Aufgabe konstanter Bindungslängen nicht gleichzeitig auch ein hoher Verlust an Resonanzenergie und damit an aromatischem Charakter des furanoiden Systems verbunden ist.

Eine ähnlich geartete Diskussion flammt derzeit auch wieder am Beispiel des Benzols auf²⁶⁾. Obwohl niemand ernsthaft eine D_{6h} -Struktur für Benzol bestreitet, liegt doch andererseits auch kein stichhaltiger Beweis dafür vor, daß eine D_{3h} -Struktur mit alternierenden Bindungslängen grundsätzlich unmöglich wäre. Im Gegenteil, Janoschek²⁷⁾ hat kürzlich berechnet, daß ein Benzol mit Bindungslängen von $1,340 \text{ \AA}$ einerseits und $1,402 \text{ \AA}$ andererseits nur um $2,4 \text{ kcal/mol}$ energiereicher anzusiedeln ist als das ideal D_{6h} -strukturierte Benzol. Die Resonanzenergie des Systems wird demnach durch eine Bindungsalternanz in diesem Maße kaum beeinträchtigt.

Diese Schlußfolgerung ist scheinbar auch auf das furanoide System übertragbar. In Abhängigkeit von dem Bezugssystem werden in der Literatur²⁸⁾ für die Resonanzenergie von Furan (22) Werte zwischen 16,0 und 23,0 kcal/mol angegeben, wobei von einer Bildungsenthalpie von -8,34 kcal/mol²⁹⁾ für 22 ausgegangen wurde.

Benutzt man als Bezugssystem ein Modell mit lokalisierten Zweizentrenbindungen, wie es aus Kraftfeldrechnungen resultiert, dann erhält man mit einem auf Divinylether ($\Delta H_f^0 = -3,24$ kcal/mol³⁰⁾) justierten, modifizierten MM2-Kraftfeld³¹⁾ einen Referenzwert von 10,21 kcal/mol für 22. Aus der Differenz zwischen dem errechneten und dem experimentell ermittelten Wert ergibt sich die Resonanzenergie von Furan dann zu 18,55 kcal/mol.

Für die analoge Berechnung der Resonanzenergie des Furocyclobutens galt es als erstes, seine Bildungsenthalpie zu bestimmen. Hierzu wurden Hydrierwärme-Messungen durchgeführt. Die Messung erfolgte nach der in der Literatur³²⁾ beschriebenen Methode in Isooctan an einem Pd/C-Katalysator⁺). Um aus dem bei der einheitlich verlaufenen Hydrierung ermittelten Wert von 58,53 kcal/mol die Bildungsenthalpie von 5 zu erhalten, bedarf es der Bildungsenthalpie des Reduktionsproduktes 36.



⁺) Ich danke Herrn Dr. H.-W. Lennartz für die Bestimmung der Hydrierwärme.

Diese ist in der Literatur nicht beschrieben und wurde daher Kraftfeld-Rechnungen entnommen. Die Tatsache, daß Tetrahydrofuran durch das zur Verfügung stehende Kraftfeld sehr befriedigend beschrieben wird (berechnete Bildungsenthalpie: $\Delta H_f^0 = -44,38$ kcal/mol; durch Verbrennung bestimmter Wert für ΔH_f^0 : $-44,02$ kcal/mol²⁹⁾), läßt erwarten, daß auch der Bicyclus 36 adäquat erfaßt wird.

Mit einer berechneten Bildungsenthalpie für 36 von $-23,77$ kcal/mol ergibt sich somit für die Bildungsenthalpie von 5 ein Wert von $34,76$ kcal/mol.

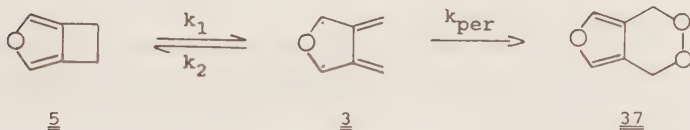
Für die Berechnung der Resonanzenergie von Furocyclobuten wurde die Bildungsenthalpie des benötigten Referenzsystems in Analogie zu Furan mit dem modifizierten MM2-Kraftfeld zu $52,98$ kcal/mol abgeleitet. Hieraus resultiert eine Resonanzenergie von $18,22$ kcal/mol, die praktisch mit der des Furans übereinstimmt.

Furocyclobuten stellt damit ein weiteres Beispiel für die Theorie dar, daß mit einer Bindungsfixierung keineswegs ein Verlust der Resonanzenergie und des aromatischen Charakters des Systems verbunden sein muß.

3. Zur Energiehyperfläche des 3,4-Dimethylen-2,5-furandiyl (3)

Das Diradikal 3 ist durch thermische Anregung von Furocyclobuten (5) zugänglich. Während 3 in Lösung ausschließlich Polymere ergibt²⁰⁾, sollten die Dimeren- und Polymerenbildung unter den bei Gasphasen-Thermolysen herrschenden Bedingungen unterdrückt werden. Das Diradikal hat dann nur die Möglichkeit, zum Edukt 5 zurück- oder bei Zumischung eines geeigneten Abfängers - z.B. Sauerstoff - zum Peroxid abzureagieren (s. Schema 3).

Schema 3: Thermolyse von 5 in Gegenwart von Sauerstoff



Es wird erwartet, daß bei einer Thermolyse unter hohem Sauerstoff-Überschuß das Diradikal glatt und quantitativ abgefangen werden kann, die Rückreaktion zu 5 also unterbunden wird. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist dann die Bildung des Diradikals. Die Temperaturabhängigkeit von k_1 liefert damit die Aktivierungsenergie für die Bildung von 3 ausgehend von Furocyclobuten.

Bei kleinen Sauerstoffmengen hingegen sollte die Rückreaktion von 3 nach 5 mit der Abfangreaktion in Konkurrenz treten. Bei Kenntnis der Geschwindigkeit der Abfangreaktion k_{per} sollte dann aus der Sauerstoffabhängigkeit der Peroxidbildung die Rückreaktion k_2 ermittelt werden können und damit ein Weg zur Bestimmung der Energiedelle des Diradikals 3 offen stehen.

Die kinetischen Messungen wurden in dem in der Literatur³³⁾ beschriebenen statischen System durchgeführt, das es gestattet, Proben direkt aus der Gasphase zu entnehmen und gaschromatographisch zu analysieren. (Exakte Durchführung der Versuche: s. exp. Teil)

Durch einen Blindversuch bei 251°C wurde sichergestellt, daß Furocyclobuten in Abwesenheit eines Abfängers stabil ist, daß also bei Anfangskonzentrationen an 5 von $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l keine signifikante Dimerisation des intermediär gebildeten Diradikals 3 auftritt.

Da das mit Sauerstoff als Abfänger des Diradikals gebildete Peroxid gaschromatographisch nicht erfaßt werden konnte, erfolgt seine Konzentrationsbestimmung durch Differenzbildung aus der Anfangskonzentration an 5 und seiner jeweiligen aktuellen Konzentration über einen zugesetzten Standard.

3.1. Thermolyse von Furocyclobuten mit hohem Sauerstoff-überschuß

Die Abnahme von 5 wurde für acht Temperaturen zwischen 180°C und 230°C gegen Toluol als Standard verfolgt. Die Reaktion folgt streng einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Dies steht im Einklang mit dem kinetischen Schema. Denn daraus ergibt sich:

$$\frac{d[\underline{5}]}{dt} = -k_1 \cdot [\underline{5}] + k_2 \cdot [\underline{3}]$$

$$\frac{d[\underline{3}]}{dt} = k_1 \cdot [\underline{5}] - k_2 \cdot [\underline{3}] - k_{\text{per}}[\underline{3}] \cdot [\text{O}_2]$$

$$= 0$$

$$[\underline{3}] = \frac{k_1 \cdot [\underline{5}]}{k_2 + k_{\text{per}} \cdot [\text{O}_2]} \quad \text{Gl. (1)}$$

$$\frac{d[\underline{5}]}{d t} = -k_1 \cdot [\underline{5}] \cdot \left(1 + \frac{k_2}{k_2 + k_{\text{per}} \cdot [\text{O}_2]} \right) \quad \text{Gl. (2)}$$

Mit der Annahme, daß $\underline{3}$ in Gegenwart eines großen Sauerstoff-Überschusses völlig abgefangen wird ($k_2 \ll k_{\text{per}} \cdot [\text{O}_2]$), geht Gl. (2) in Gl. (3) über.

$$\frac{d[\underline{5}]}{d t} = -k_1 \cdot [\underline{5}] \quad \text{Gl. (3)}$$

Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 2 aufgelistet.

Tab. 2: Temperaturabhängigkeit von k_1

T/°C	$k_1 \cdot 10^{+5} / \text{s}^{-1}$
180,15	,55124
190,06	1,3974
200,37	3,5852
209,68	8,0657
220,80	21,089
230,76	46,862

Die Auftragung $\ln k_1$ gegen $1/T$ ergibt eine Gerade, aus der die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ermittelt werden kann (Abb. 7).

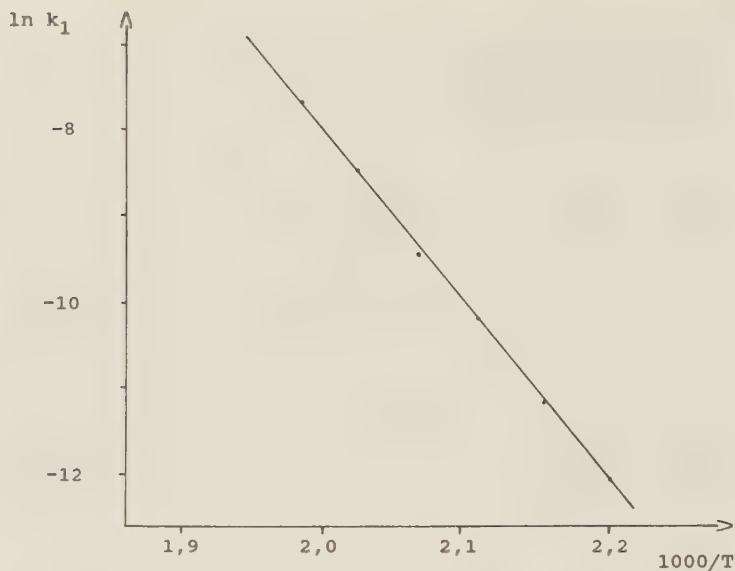


Abb. 7: Arrhenius-Diagramm für die Thermolyse von 5 in Gegenwart von Sauerstoff-Überschuß

$$k_1 = (9.6 \pm 3.6) \cdot 10^{13} \exp[-((39.9 \pm 0.4) \text{ kcal})/RT] \text{ s}^{-1}$$

Die Fehlerangaben beziehen sich auf eine Vertrauensgrenze von 95%.

Hieraus ergeben sich folgende Aktivierungsparameter:

$$\Delta H^\#(205^\circ\text{C}) = 39.0 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^\#(205^\circ\text{C}) = 2.5 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$$

3.2. Thermolyse von Furocyclobuten mit Sauerstoff im Unterschub

Um mit Gl.(2) eine Aussage über k_2 zu treffen, muß die Geschwindigkeit der Peroxidbildung des Diradikals k_{per} bekannt sein. Unterstellt man, daß 3 als Diradikal in Analogie zur Reaktion freier Radikale stoßkontrolliert mit Sauerstoff reagiert, dann sollte gelten³⁴⁾:

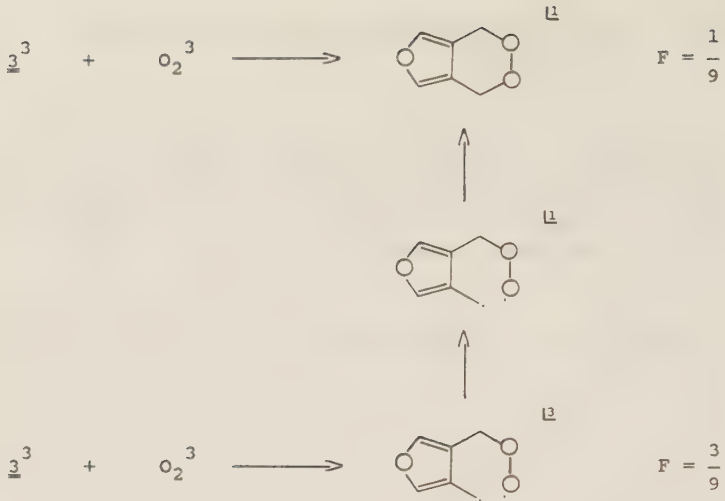
$$k_{\text{per}} = N_A \cdot (\sigma_a + \sigma_b)^2 \cdot (80\pi RT/\mu)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Gl. (4)}$$

mit	σ in cm
	N_A in mol ⁻¹
	R in J/mol K
	T in K
	μ in g/mol

wobei N_A die Avogadrosche Zahl, σ_a und σ_b die Stoßquerschnitte der Reaktionspartner und μ die reduzierte Masse ist. Unter der Annahme einer planaren Geometrie von σ_a ergibt sich aus Molekülmodellen ein Durchmesser von ca. 6 Å. Für σ_b wurde der Literaturwert von 3,6 Å³⁵⁾ verwendet.

Bei der Abschätzung von k_{per} ist weiter zu berücksichtigen, daß nicht jeder Stoß eines Sauerstoffmoleküls mit dem Diradikal zu einem Peroxidmolekül führt. Die Spinstatistik macht hier gewisse Einschränkungen, wobei die Aussagen von der Natur der Reaktion abhängt. Unterstellen wir, daß es sich hierbei um die zu einem Singulett führende Reaktion zweier Triplett-Moleküle handelt, dann wäre der spinstatistische Faktor 1/9. Lassen wir auch zweistufige Additionen zu, dann ergibt sich der Faktor von 4/9, wobei hier allerdings auch die Möglichkeit des Zerfalls des ursprünglichen primären Adduktes besteht.

Weiter hatte Wirtz³⁶⁾ postuliert, daß nicht jeder Encounter-Komplex zum Peroxid abreagiert; er schätzte für die Zahl der tatsächlich erfolgreichen Stöße einen Faktor von 1/3 ab.



Identifiziert man den nicht synchronen Anteil der Reaktion mit dem von Wirtz postulierten Faktor von $1/3$, dann ergibt sich als spinstatistischer Faktor $1/9 * 1/3 = 1/27$, womit

$$k_{\text{per}} = \frac{5}{27} \cdot 10^{10} \cdot T^{\frac{1}{2}} \quad \text{l/mol} \cdot \text{s} \quad \text{Gl. (5)}$$

wird.

Für die Bestimmung von k_2 ist es instruktiv, die Abhängigkeit der in Gl. (2) bestimmten Peroxidbildung von der Sauerstoffkonzentration zu analysieren. In Abb. 8 ist diese Funktion dargestellt.

Bei großen Sauerstoffkonzentrationen läuft diese Funktion auf einen Grenzwert zu, der dem vorher ermittelten Wert von k_1 entspricht.

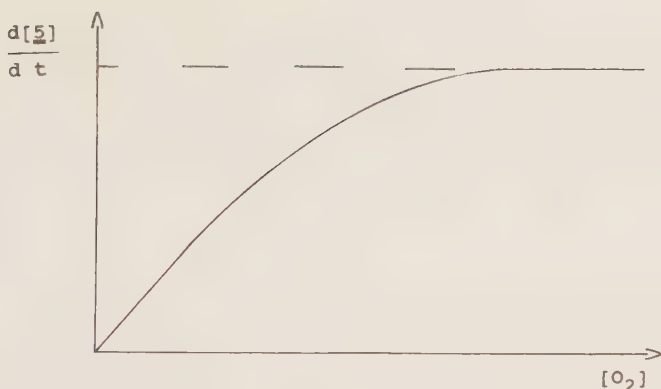


Abb. 8: Peroxidbildung aus 5 als Funktion von $[O_2]$

Für die Bestimmung von k_2 sind wir damit auf einen Bereich kleinerer Sauerstoffkonzentrationen angewiesen, wobei es im Hinblick auf die Genauigkeit optimal ist, im "Proportional-Bereich" der obigen Funktion zu messen, da hier die größte Änderung von $d[5]/dt$ mit der Sauerstoffkonzentration besteht.

Meßtechnisch ist jedoch die Absolutbestimmung sehr kleiner Sauerstoffkonzentrationen schwierig, da Spuren von Sauerstoff im Substrat und vor allem beim Stoßpartner (SF_6 , ca. 500-facher Überschuß) die effektive Sauerstoffkonzentration erheblich verfälschen können. Die Untersuchungen wurden daher so durchgeführt, daß bei Unterschuß von Sauerstoff gemessen wurde und die effektive Sauerstoffkonzentration rechnerisch erfaßt wurde.

Die Vorgehensweise sei exemplarisch an der bei $209,83^\circ C$ durchgeführten Reaktion dargestellt.

In einer dem Kinetikofen vorgeschalteten Mischapparatur⁶⁾³³⁾ (s.a. V.4.1.) wurde ein Gasgemisch aus 5 μ l Toluol als Standard (0,1110 Torr), aus Raumluft (0,2811 Torr), 250 μ l einer etwa 2%-igen Lösung von 5 in Pentan (2,15 Torr) und SF₆ als Stoßpartner (298 Torr) hergestellt. Der Gesamtdruck beträgt

$$P_{\text{vor}} = 300,5 \text{ Torr.}$$

Man läßt dieses Gasgemisch in den Kinetikofen expandieren. Der Zeitpunkt der Expansion ist der Nullpunkt der Reaktion.

$$t_0 = 400 \text{ s}$$

Es erfolgt eine expansionsbedingte Abkühlung der Reaktortemperatur. Die minimale Temperatur und der korrespondierende Druck betragen

$$\begin{aligned} T_{\text{min}} &= 208,82^\circ\text{C} \\ P_{\text{nach}} &= 125,29 \text{ Torr.} \end{aligned}$$

Mit der Annahme, daß sich das Gasgemisch nahezu ideal verhält, können die Konzentrationen der beteiligten Stoffe mit Hilfe des idealen Gasgesetzes berechnet werden. Für den Zeitpunkt t_0 gilt allgemein:

$$[X]_0 = \frac{P(X)}{760 \cdot R \cdot T_{\text{min}}} \cdot \frac{P_{\text{nach}}}{P_{\text{vor}}} \quad \text{mol/l} \quad \text{Gl. (6)}$$

$$\begin{aligned} \text{mit } P &\text{ in Torr} \\ T &\text{ in K} \\ R &\text{ in atm} \cdot \text{l/mol} \cdot \text{K} \end{aligned}$$

Mit der weiteren Annahme, daß die verwendete Raumluft zu 20% aus Sauerstoff besteht, berechnet sich die Ausgangskonzentration an Sauerstoff $[O_2]_0$ zu:

$$\begin{aligned}
 [\text{O}_2]_0 &= \frac{P(\text{O}_2)}{760 \cdot R \cdot T_{\min}} \cdot \frac{P_{\text{nach}}}{P_{\text{vor}}} \\
 &= \frac{0,05622}{760 \cdot 0,082053 \cdot (208,82 + 273,15)} \cdot \frac{125,29}{300,5} \\
 &= 7,799 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}
 \end{aligned}$$

Da 5 in Lösung zugesetzt worden war, kann seine Anfangskonzentration $[\underline{5}]_0$ nicht direkt aus seinem Partialdruck ermittelt werden. Mit der Annahme, daß die GC-Faktoren des Standards Toluol und des Substrats Furocyclobuten gleichzusetzen sind, gelingt die Bestimmung der Substratkonzentration aber nach einer gaschromatographischen Analyse über den Partialdruck des Standards und über das Verhältnis der integrierten Signalflächen von Standard und Substrat. Eine Berechnung von $[\underline{5}]_0$ ist allerdings auch so nicht möglich, da die erste Probenentnahme erst 200 Sekunden nach der Expansion erfolgt ist.

$$t_1 = 600 \text{ s}$$

Selbst dieser Zeitpunkt ist im Grunde zu früh gewählt, da sich das System noch nicht im Gleichgewicht befindet

$$T_1 = 209,22^\circ\text{C}$$

und die erhaltenen Werte somit mit einem weiteren Fehler behaftet sind. Da es sich aber um eine bimolekulare Reaktion handelt, bei der die größte Abnahme des Eduktes pro Zeiteinheit am Anfang der Reaktion stattfindet (s. Abb. 9), wird auf einen Temperatenausgleich bei der ersten Messung verzichtet.

Die Konzentration an 5 zur Zeit t_1 berechnet sich dann wie folgt:

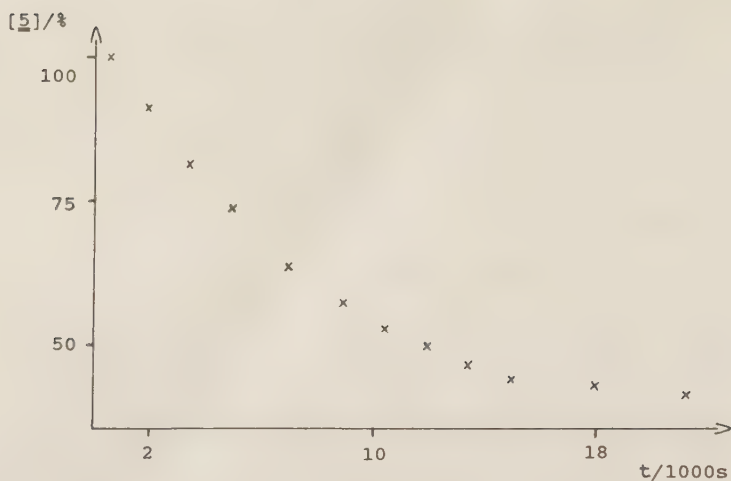


Abb. 9: Konzentrations-Zeit-Verlauf für 5 bei $T = 209,83^\circ\text{C}$

$$\begin{aligned}
 [\underline{5}]_1 &= \frac{P(\text{Toluol}) \cdot \frac{\text{Fläche}(\underline{5})}{\text{Fläche}(\text{Toluol})}}{760 \cdot R \cdot T_1} \cdot \frac{P_{\text{nach}}}{P_{\text{vor}}} \\
 &= \frac{0,1110 \cdot 0,63363}{760 \cdot R \cdot (209,22 + 273,15)} \cdot \frac{125,29}{300,5} \\
 &= 9,748 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}
 \end{aligned}$$

Die Abnahme von 5 mit der Zeit ist jetzt ausschließlich durch Gl.(2) gegeben. Für die Änderung der Sauerstoffkonzentration während der Reaktion gilt:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -k_{\text{per}} \cdot [O_2] \cdot [\underline{3}] \quad \text{Gl. (7)}$$

Mit Gl. (1) folgt daraus:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -k_{\text{per}} \cdot [O_2] \cdot \frac{k_1 \cdot [\underline{5}]}{k_2 + k_{\text{per}} \cdot [O_2]} \quad \text{Gl. (8)}$$

Die Meßwerte dieses Kinetiklaufes sind in Kap. V.5.2.1. tabelliert. Die numerische Auswertung der experimentellen Daten erfolgte mit einem Simplex-Optimierungsverfahren nach Euler. Der entscheidende Teil des Programms ist unter V.4.2.2. aufgelistet. Das Programm bietet Platz für zwanzig Konstanten oder Variablen, die als GK1 bis GK20 durchnummeriert sind (GK $\equiv$ Geschwindigkeitskonstanten). Alle nicht benötigten Plätze werden auf 10^{-20} eingestellt. Folgende Konstanten werden eingegeben:

Die Geschwindigkeitskonstante k_1 kann aus der entsprechenden Arrheniusgleichung (s. 3.1.) für die Temperatur $T = 209,83^\circ\text{C}$ ermittelt werden:

$$k_1 = \text{GK1} = 8,335 \cdot 10^{-3}$$

Für die Abfangreaktion k_{per} wird die einfache diffusionskontrollierte Geschwindigkeitskonstante eingesetzt. Dies ist im Rahmen der Genauigkeit der Rechnung erlaubt:

$$k_{\text{per}} = \text{GK3} = 1 \cdot 10^{10}$$

Auch die Eduktkonzentration $[\underline{5}]_1$ soll als gesicherter Wert angesehen werden. Seine Eingabe erfolgt ebenfalls formal als "Geschwindigkeitskonstante" und wird im Programm entsprechend umgerechnet:

$$[\underline{5}]_1 = \text{GK6} = 9,748 \cdot 10^{-7}$$

Für die zu ermittelnde Rückreaktion k_2 wird an dieser Stelle nur ein Startwert eingegeben. Sicher ist, daß $k_2 > k_1$ ist, da das Gleichgewicht $\underline{5} \rightleftharpoons \underline{3}$ auch bei dieser Temperatur auf der Seite des Furocyclobutens liegt:

$$\text{Startwert} \quad k_2 = \text{GK2} > \text{GK1}$$

Während der Anpassung wird k_2 auf den

$$\text{Endwert} \quad k_2 = \text{GK2} = 1,054 \cdot 10^3$$

optimiert.

Als Startpunkt für die Optimierung galt die Zeit t_1 mit der Konzentration $[\underline{5}]_1$. Die Sauerstoffkonzentration war aber für t_0 und $[\text{O}_2]_0$ bestimmt worden; sie ist demnach größer als der zu $[\underline{5}]_1$ korrespondierende, unbekannte Wert $[\text{O}_2]_1$. Zudem werden alle Fehlerbeiträge, die bei der Bestimmung von $[\underline{5}]_1$ angefallen sind, nun in die Größe $[\text{O}_2]_0$ eingebracht, da die Anpassung auf $[\underline{5}]_1$ kalibriert worden ist. $[\text{O}_2]_0$ wird zwar ebenfalls als formale Geschwindigkeitskonstante eingegeben, aber als Variable betrachtet und dem Wert von $[\underline{5}]_1$ entsprechend durch das Optimierungsverfahren angepaßt.

$$\begin{array}{ll} \text{Startwert} & [\text{O}_2]_0 = \text{GK5} = 7,799 \cdot 10^{-7} \\ \text{Endwert} & [\text{O}_2]_1 = \text{GK5} = 6,210 \cdot 10^{-7} \end{array}$$

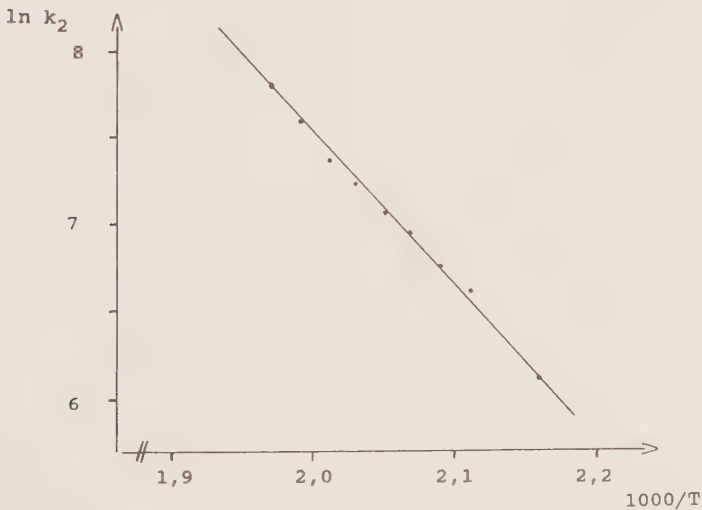
Der Konzentrations-Zeit-Verlauf für die Abnahme von $\underline{5}$ wurde bei neun Temperaturen zwischen 190°C und 235°C gemessen. Alle Meßwerte sind in Kap. V.5.2.1. tabelliert; die Ergebnisse der Optimierung stehen unter V.5.2.2.

Die nach dieser Methode erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten für die Rückreaktion k_2 sind in Tab. 3 aufgeführt.

Tab. 3: Temperaturabhängigkeit von k_2

$T/^{\circ}\text{C}$	$k_2 \cdot 10^{-3}/\text{s}^{-1}$
189.81	.4511
199.97	.7661
205.83	.8645
209.83	1.054
214.85	1.156
219.38	1.359
224.11	1.567
229.84	1.960
234.72	2.500

Abb. 10: Arrhenius-Auftragung für die Geschwindigkeitskonstante k_2



Die Temperaturabhängigkeit von k_2 liefert folgende Arrhenius-Gleichung:

$$k_2 = (3.4 \pm 5.9) \cdot 10^{10} \exp[-((16.6 \pm 1.5) \text{ kcal})/RT] \text{ s}^{-1}$$

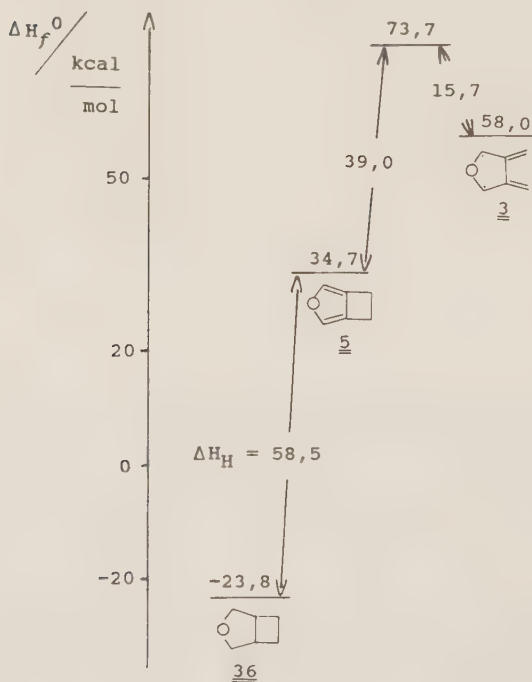
Die Fehlerangaben beziehen sich wiederum auf eine Vertrauensgrenze von 95%.

Daraus ergeben sich die Aktivierungsparameter zu:

$$\Delta H^\ddagger(214^\circ\text{C}) = 15.7 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger(214^\circ\text{C}) = -13.3 \text{ cal/K}\cdot\text{mol}$$

Abb. 11: Energieprofil für das Gleichgewicht $\underline{5} \rightleftharpoons \underline{3}$



Mit Hilfe dieser Werte und der zuvor bestimmten Bildungs-enthalpie des Furocyclobutens (5) (s. Abschnitt II.2.) läßt sich nun die Bildungsenthalpie des Diradikals 3 zu $34,7 + 39,0 - 15,7 = 58,0$ kcal/mol abschätzen (s. Abb. 11).

Hierbei muß allerdings berücksichtigt werden, daß die für 3 bestimmte Energiedelle von 16,6 kcal/mol für die Abfangreaktion des Triplett-Diradikals mit Sauerstoff bestimmt wurde. Die zu 58.0 kcal/mol ermittelte Bildungsenthalpie stellt daher den Wert für das Triplett-Diradikal 3³ dar.

3.3. Diskussion

Wie Tab. 4 zeigt, erfolgt die Rekombination freier Radikale mit einer stoßkontrollierten Geschwindigkeit, d.h., ohne nennenswerte Aktivierungsschwellen. Dabei ist es gleichgültig, ob es sich um stabilisierte oder nicht stabilisierte Diradikale handelt.

Tab. 4: Rekombinationsgeschwindigkeiten freier Radikale bei 300 K²⁾

Radikale	Produkt	$k/\text{lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$
2 x Methyl	C_2H_6	$2,4 \cdot 10^{10}$
2 x Ethyl	C_4H_{10}	$7,8 \cdot 10^9$
2 x Allyl	C_6H_{10}	$8,5 \cdot 10^9$
2 x 2-Methylallyl	C_8H_{14}	$7,5 \cdot 10^{10}$

Auf der anderen Seite beobachten wir für die in Tab. 5 aufgelisteten Diradikale substanzielle Barrieren.

Tab. 5: Energiedellen in kcal/mol



9¹⁶⁾

7



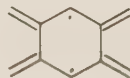
16.6

3



16⁶⁾

1



24,0³⁷⁾

38

Für diesen Unterschied dürften in erster Linie zwei Faktoren maßgeblich sein, die unterschiedliche Grundzustandsmultiplizität ebenso wie die verschiedene konformative Stabilität der Systeme.

Für die Rekombination der Diradikale ist eine Überlappung der halbbesetzten Orbitale erforderlich. Für die in Tab. 5 aufgeführten Beispiele ist das aber nur nach einer Rotation um allyl- bzw. pentadienyl-stabilisierte Bindungen möglich. Damit ergibt sich zwangsläufig eine von links nach rechts zunehmende Rekombinationsbarriere.

Darüberhinaus ist weiter zu berücksichtigen, daß die ungepaarten Elektronen in den Diradikalen mehr oder weniger stark miteinander wechselwirken, was in der Singulett-Triplett-Aufspaltung zum Ausdruck kommt. Da die Rekombination nur aus dem Singulett-Zustand heraus erfolgen kann, muß bei Diradikalen mit einem Triplett-Grundzustand zusätzlich diese Aufspaltungsenergie überwunden werden.

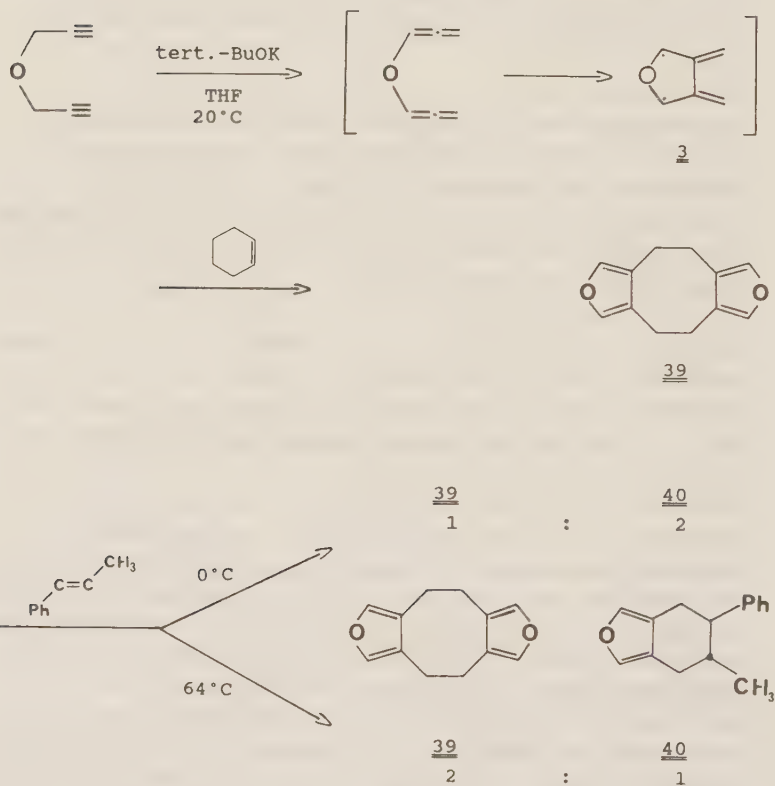
Verfolgt man das Verhalten der Diradikale in Tab. 5 gegen Sauerstoff, so ist von links nach rechts eine deutliche Reaktivitätszunahme zu beobachten. Eine umgekehrte Reaktionsabstufung liegt bei der Umsetzung mit Singulett-Abfängern vor³⁷⁾.

Dieses Verhalten korreliert mit einer sich ändernden Grundzustandsmultiplizität der Diradikale. Während ESR-spektroskopische Untersuchungen für 1³⁸⁾ und 38³⁷⁾ einen Triplett-Grundzustand nahelegen, dürfte 3 einen Singulett-Grundzustand besitzen. Für das Diradikal 3 konnte bei 77 K kein ESR-Signal beobachtet werden⁸⁾. Auf der anderen Seite scheint die Singulett-Triplett-Aufspaltung hier gering zu sein.

Wie Wittich³⁹⁾ zeigen konnte, ändert sich unter Konkurrenzbedingungen das Verhältnis von Singulett- zu Triplett-Abfangprodukten stark mit der Temperatur. So beobachtete er mit dem Singulett-Abfänger trans-Propenylbenzol bei 0°C ein Verhältnis von 2 : 1 für das Diels-Alder-Addukt 40 zu dem Dimeren 39, der Triplett-Reaktion. Bei 64°C war der Triplett-Anteil

deutlich angewachsen, das Produktverhältnis hatte sich jetzt umgekehrt.

Schema 4: Abfangversuche von 3 in Lösung³⁹⁾



Borden hatte aufgrund von quantenmechanischen Rechnungen die Singulett-Triplett-Aufspaltung zu 2,8 kcal/mol bestimmt⁴⁰⁾. Ein Energieunterschied dieser Größenordnung steht nicht im Widerspruch zu der experimentellen Beobachtung, daß bereits bei 0°C Triplett-Reaktionen des Diradikals auftreten, und sicherlich auch nicht zu der bei 200°C beobachteten schnellen Sauerstoffabfangreaktion.

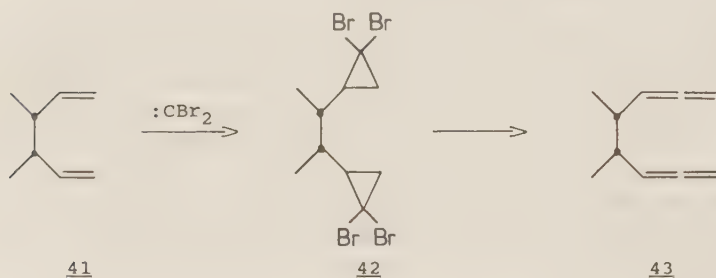
Besonders auffällig ist die Analogie der Werte für die Energiedellen von 1 und 3, wobei sich beide Werte auf das Triplett beziehen. Besitzt 3 tatsächlich einen Singulett-Grundzustand, so ist der Wert für die Energiedelle noch um den Betrag der Singulett-Triplett-Aufspaltungsenergie zu erhöhen, so daß 3¹ damit eine signifikant tiefere Energiemulde als das Triplett-Diradikal 1³ vorzuweisen hat. Auf den ersten Blick scheint dies der oben genannten Theorie zu widersprechen, daß die Barriere, die die Diradikale vor einer Rekombination schützt, für Triplett-Diradikale höher ist als für Singulett.

Dieser Gegensatz klärt sich aber auf, wenn man berücksichtigt, daß in 3 der flexible Sechsring durch einen sterisch rigideren Fünfring ersetzt wurde. Die Wechselwirkung der Allyleinheiten untereinander wird dadurch zusätzlich erschwert. Dies schlägt sich in einer größeren Energiedelle nieder.

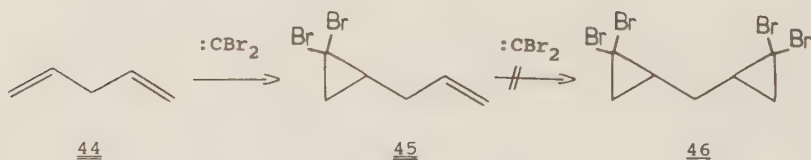
4. Synthese von 1,2,5,6-Heptatetraen (6)

Die von Moore und Ward⁴¹⁾ beschriebene Methode zur Darstellung von Allenen aus geminalen Dihalocyclopropan-Derivaten und Alkylolithium ist auch auf die Synthese von Bisallenen anwendbar.

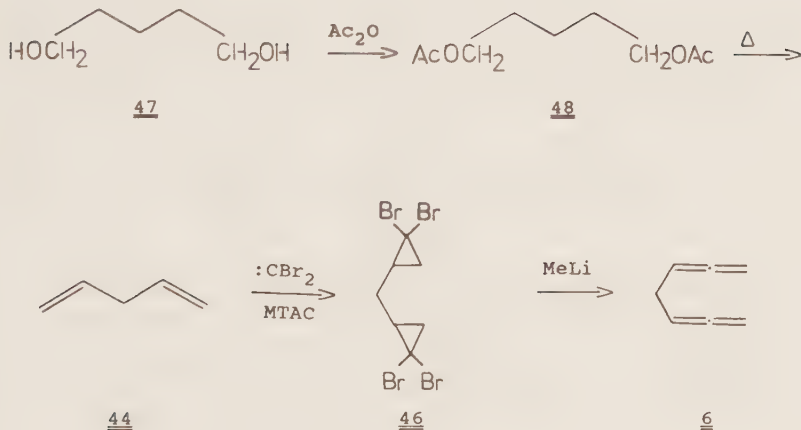
So berichtet Hilterhaus¹⁵⁾ von der erfolgreichen Generierung des 4,5-Dimethyl-1,2,6,7-Octatetraens (43).



Die Übertragung der Reaktion auf das 1,4-Pentadien bereitet jedoch insofern Schwierigkeiten, als unter den klassischen Bedingungen⁴²⁾ die Dibromcarbenaddition auf der Stufe des Monoadduktes stehen bleibt.



Die zweifache Dibromcarbenaddition kann allerdings erreicht werden, wenn man Phasentransferbedingungen anwendet⁴³⁾.

Schema 4: Syntheseweg zu 6

Ausgehend von 1,5-Pentandiol (47) wird bei der Umsetzung mit Acetanhydrid nach Schema 4 1,5-Pentandioldiacetat (48) gewonnen, daß unter thermischem Einfluß in zwei Schritten Essigsäure abspaltet und 1,4-Pentadien (44) bildet⁴⁴). Die Generierung des Diadduktes 46 gelingt mit Bromoform und Methyltriocetylammmoniumchlorid (MTCA) als Phasentransferkatalysator. Durch fraktionierte Kristallisation oder Flash-Säulenchromatographie kann das Tetrabromid 46 gereinigt werden. Der letzte Schritt - die Reduktion des Diadduktes zum Tetraen 6 mit Methyllithium - muß streng unter Sauerstoffausschluß durchgeführt werden. Ebenso führen Spuren von Säuren sowie schwache thermische Belastung (40°C) selbst von stark verdünnten Lösungen zu spontaner Polymerisation. Daher kann das Tetraen nur unter großen Substanzverlusten gaschromatographisch isoliert werden.

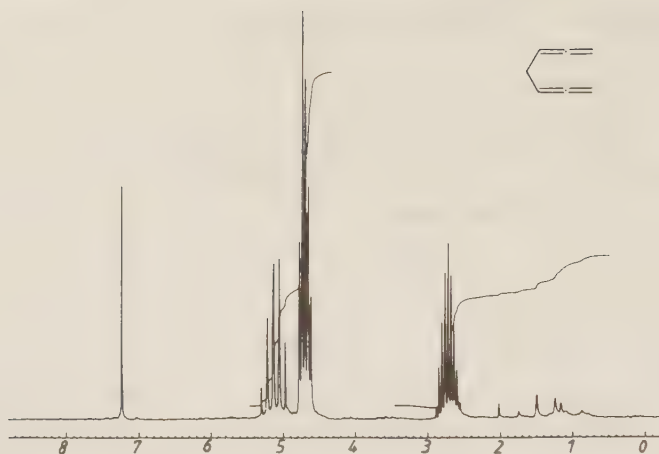


Abb. 12: ^1H -NMR-Spektrum von 6 (CDCl_3 , 80 MHz)

Die Struktur von 6 ist durch seine spektroskopischen Daten gesichert (s. Abb. 12 und exp. Teil).

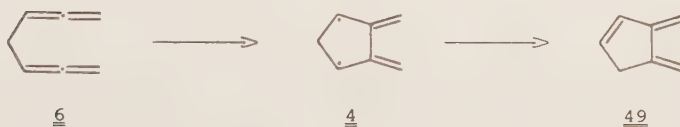
Tab. 6: ^1H -NMR-spektroskopische Daten von 6 (Zuordnungen werden durch Entkoppelungsexperimente gestützt ⁴⁵),

δ /ppm	Integration	Zuordnung	Signalform
5,3-5,0	2H	3-H,5-H	Quintuplett
4,8-4,6	4H	1-H,7-H	Quintuplett
2,9-2,55	2H	4-H	Multiplett

5. Zur Energiemulde des 2,3-Dimethylen-1,4-cyclopentadiyls (4)

Erste präparative Thermolyse-Versuche von Martin⁴⁶⁾ ergaben bei der Umlagerung von 6 als alleiniges Produkt 49. Augenscheinlich hat das intermediäre Diradikal 4 die Möglichkeit, sich durch eine 1,2-Wasserstoffverschiebung zu stabilisieren.

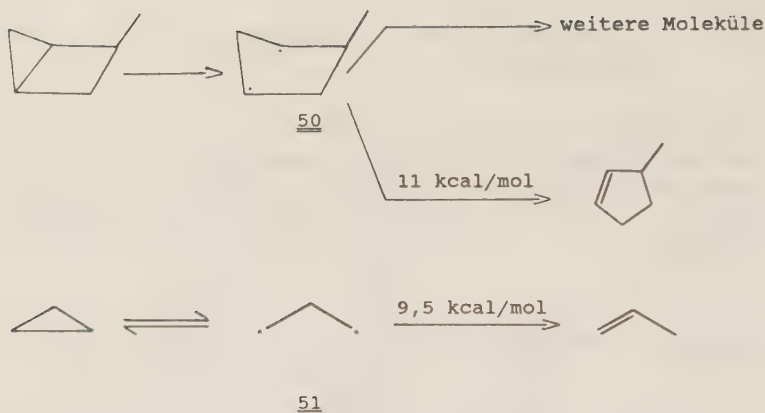
Schema 6: Zur Thermolyse von 6; bekannte Ergebnisse



Derartige Stabilisierungen von 1,3-Diradikalen sind durchaus nicht unbekannt. Doch ist die Zahl an Diradikalen, an denen die Aktivierungsenergie für einen 1,2-H-Shift bestimmt wurde, recht klein.

Bekannt sind unter anderem die Werte für 2-Methyl-1,4-cyclopentadiyl (50), an dem Benson⁴⁷⁾ eine Aktivierungsenergie für die 1,2-Wasserstoffverschiebung von 11 kcal/mol bestimmt hat, und für das Trimethylen (51), das durch eine Barriere von 9,5 kcal/mol von Propylen getrennt wird⁴⁾. In beiden Beispielen handelt es sich um unstabilisierte Diradikale, die aus Dreiringen gebildet wurden.

Das Diradikal 4 hingegen entsteht in einem Cyclisierungsprozeß und ist allylisch stabilisiert. 4 schien daher ein geeignetes Substrat für Untersuchungen zu sein, in denen die Kenntnisse über energetische Faktoren bei 1,2-Wasserstoffverschiebungen vertieft werden könnten.



Neben der Bestimmung der Energiemulde des Diradikals 4 mittels Gasphasenkinetik wurde daher auch der Versuch unternommen, die Differenz zwischen den Aktivierungsbarrieren für den H-Shift von 4 nach 49 und für die Reaktion mit Sauerstoff zu bestimmen. Mit der Annahme, daß das Abfangen des Diradikals mit Sauerstoff eine Reaktion ist, die der Stoßkontrolle unterliegt, sollten aus der ermittelten Differenz die Aktivierungsparameter der Wasserstoffverschiebung zu berechnen sein.

5.1. Thermolysen von 1,2,5,6-Heptatetraen ohne Sauerstoff

Beim Austesten der günstigsten Thermolysebedingungen mit anschließender gaschromatographischer Analyse wurden statt des erwarteten alleinigen Produktes 49 drei Substanzen detektiert, die an dieser Stelle B, C und D genannt werden sollen. Dabei ist B unter den herrschenden Bedingungen nicht stabil; es wandelt sich langsam in C um.

Die angegebene Struktur von 49 läßt eine katalytische Stabilisierung nicht abwegig erscheinen, so daß vermutet wurde, daß B mit 49 identisch ist und es sich bei C um ein katalytisches Folgeprodukt handelt. Deshalb wurde die gesamte Apparatur unter drastischen Bedingungen (3 Tage, 400°C) mit Hexamethyldisilazan desaktiviert. Der anschließende Test bestätigte unsere Vermutung: Es entstanden bei thermischer Belastung von 6 nur noch zwei Produkte, die als B und D identifiziert wurden.

Die Aufklärung der Strukturen von B, C und D hatte nun Vorrang.

5.1.1. Identifizierung des Produktes B

Zur Strukturaufklärung des labilen Produktes B wurde die Thermolyse einer knapp 1%-igen Lösung von 6 in einem desaktivierten, präparativen Thermolyseofen nach Schmidt⁴⁸⁾ wiederholt. Durch günstige Temperaturwahl (136°C) konnte einerseits der quantitative Umsatz von 6 in akzeptabler Zeit (5½ Stunden) erreicht und die farblose Flüssigkeit B als Hauptprodukt (95,7%) erhalten werden.

Das nach gaschromatographischer Reinigung aufgenommene NMR-Spektrum von B (s. Abb. 13, Tab. 7) ließ erkennen, daß es sich in der Tat um das von Martin als 49 identifizierte Produkt handelte. Eine exakte Zuordnung der Signale war durch das einfache NMR-Spektrum allerdings nicht möglich. Gesichert ist durch Integration und chemische Verschiebung lediglich, daß das Signal (7) von den beiden Ringmethylenprotonen hervorgerufen wird, während die vinylischen Ringprotonen für die Signale (1) und (2) und die Exomethylenprotonen schließlich für die Signale (3) - (6) verantwortlich sind.

Besonders auffällig ist das Auftreten des regulären Quintupletts als Signalf orm für die Ringmethylengruppe. Dies überrascht, da alle anderen Kerne magnetisch nicht äquivalent sind.

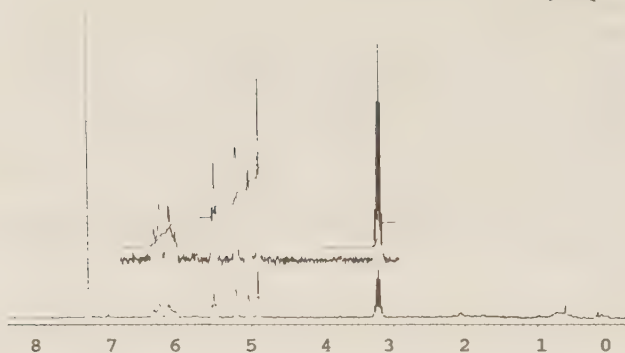


Abb. 13: ^1H -NMR-Spektrum von B (49) (CDCl_3 , 80 MHz)

Tab. 7: ^1H -NMR-spektroskopische Daten von B (49)

Signal	δ /ppm	Integration	Signalform
(1)	6,4-6,2	1H	Multiplett
(2)	6,2-6,0	1H	Multiplett
(3)	5,5	1H	Triplett
(4)	5,2	1H	Singulett*
(5)	5,05	1H	m-Singulett*/**
(6)	4,9	1H	Singulett*
(7)	3,2	2H	Quintuplett

* breites Signal; ** m: multiplettiert

Das COSY der Verbindung 49 (s. Abb. 14) liefert die vier Kopplungspartner von (7), nämlich (1), (2), (3) und (5). Außerdem werden Kopplungen zwischen (1) und (2) einerseits und (2) und (4) andererseits angezeigt. Weiterreichende Fernkopplungen, die zur exakten Zuordnung der Signale



Abb. 14: COSY von B (49); markierter Peak: hereingefaltetes Lösungsmittel, systembedingt

benötigt werden, sind allerdings nicht vorhanden.

In einem NOE-Experiment wird bei 3,2 ppm eingestrahlt, also die Gruppe (7) gestört (s. Abb. 15). In diesen Spektren ist die Höhe der detektierbaren Signale umgekehrt proportional zu der Entfernung zum Störpunkt. Durch die Störung von (7) sollten in einer idealen Lösung nur die Signale (1), (2), (3) und (5) auftreten, von denen die Signale mit den höchsten Amplituden zu den Gruppen gehören, die (7) räumlich am nächsten sind.

Aufgrund der geringen Konzentration der Meßprobe und des relativ kleinen Molekulargewichtes von 49 (92 g/mol) treten von den vier möglichen nur zwei Peaks auf. Diese können nach Vergleich mit dem überlagerten Entkoppelungsspektrum (s.a. Abb. 15) als (2) und (5) identifiziert werden. Damit ist gesichert, daß (2) und (5) die nächsten Nachbarn von (7) sind.

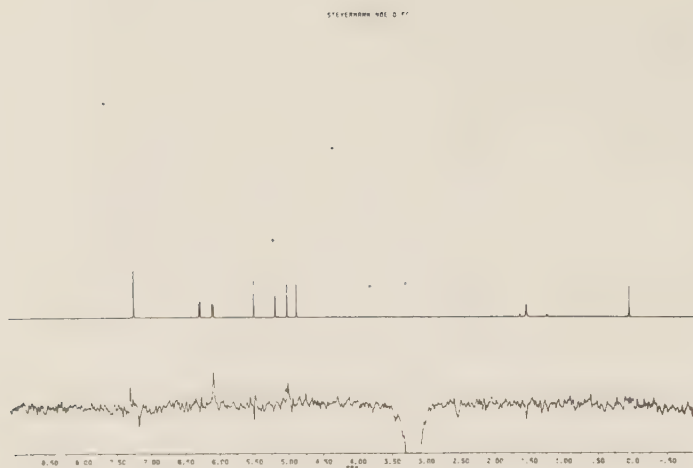
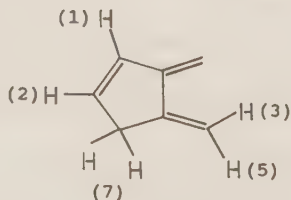


Abb. 15: NOE-Differenzspektrum von B (49) (CDCl_3 , 400 MHz) und ^1H -NMR-Entkoppelungsspektrum (Einstrahlung bei 3,2 ppm)

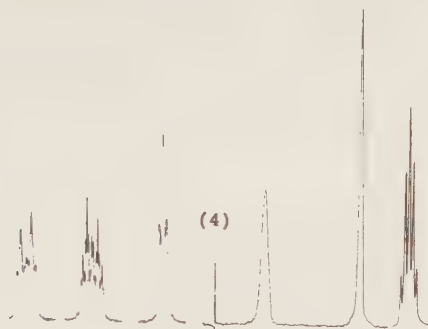
Die Zuordnung von (1) und (3) als weitere Kopplungspartner von (7) ergibt sich daraus zwangsläufig.



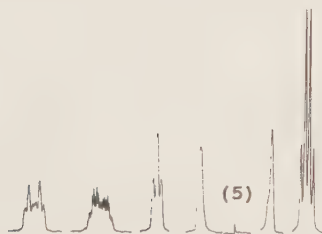
Zur übrigen Strukturaufklärung sollten weitere Entkoppelungs-experimente beitragen (s. Abb. 16).

Abb. 16: ^1H -NMR-Entkoppelungsspektren von B (49) (CDCl_3 , 400 MHz)

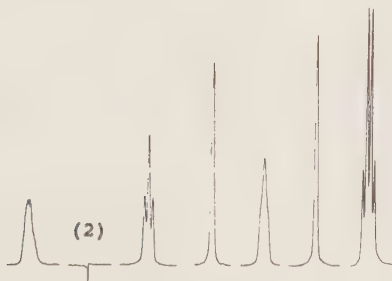
a) Einstrahlung bei 5,2 ppm (Signal (4))



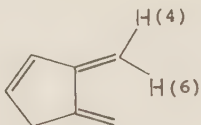
b) Einstrahlung bei 5,05 ppm (Signal (5))



c) Einstrahlung bei 6,1 ppm (Signal (2))



Während die Fernkopplungen von (1) nur schwer aufzusplitten sind, zeigt (2) bei der Entkoppelung eine scharfe Aufspaltung des komplizierten Signals. So wird (2) durch (3) und (6) triplettiert (aus Abb. 16b), ein eindeutiger Hinweis auf die "W"-Anordnung der zu überbrückenden Bindungen. (4) hingegen multipliziert (2), was gegen eine "W"-Kette spricht. Somit sind auch die Zuordnungen für (4) und (6) gesichert.



5.1.2. Identifizierung der Produkte C und D

Nachdem erwiesen ist, daß die spektroskopischen Daten von B mit 49 im Einklang stehen, stellt sich die Frage nach der Struktur des Katalyseproduktes C. Möglich wäre die Bildung von C durch eine 1,3-Wasserstoffverschiebung zu einem Fulven-Derivat.



Bei D hingegen handelt es sich nicht um ein Folge-, sondern um ein Primärprodukt. Seine Struktur muß daher aus 6 abzuleiten sein. Da das Heptatetraen auch als 1,5-Hexadien-Derivat angesehen werden kann, liegt die Vermutung nahe, daß D das Ergebnis einer Cope-Umlagerung darstellt.



Zur präparativen Darstellung von C und D wurde eine Lösung von 6 im Gaschromatographen bei 275°C (s.a. exp. Teil) thermolysiert. Das gelb gefärbte Thermolysat enthält zwei Komponenten, die mittels präparativer Gaschromatographie voneinander getrennt werden können. Dabei ist die erste, farblose Fraktion mit D identisch, während es sich bei der stark gelben, fluoreszierenden, zweiten Substanz um das Katalyseprodukt C handelt. (Die eindeutige Identifizierung der Produkte erfolgte dabei durch den Vergleich der Retentionszeiten bei der gaschromatographischen Analyse.)

Die Ergebnisse einer NMR-spektroskopischen Untersuchung stehen im Einklang mit den für C und D vorgeschlagenen Strukturen (s. Abb. 17 und 18).

Abb. 17: ^1H -NMR-Spektrum von C (52) (CDCl_3 , 80 MHz)

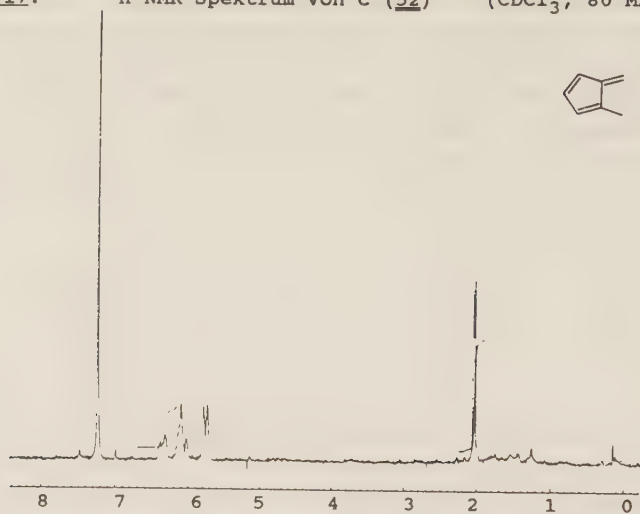
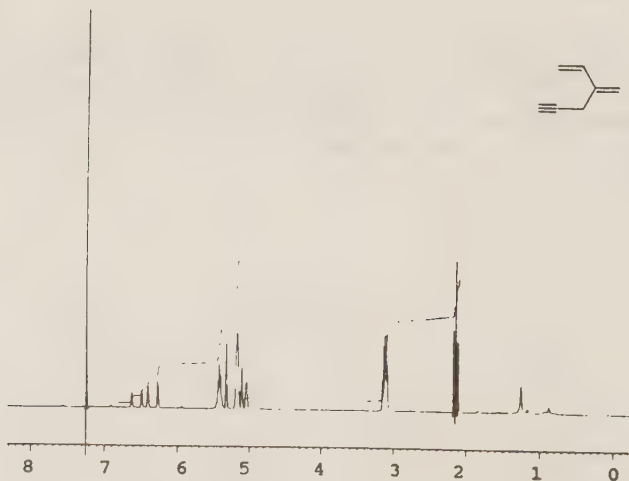


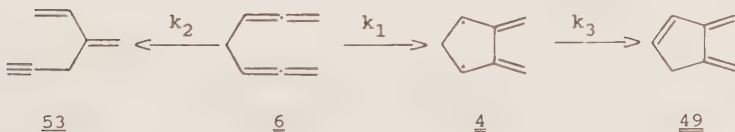
Abb. 18: ^1H -NMR-Spektrum von D (53) (CDCl_3 , 80 MHz)



5.1.3. Aktivierungsparameter für die Bildung von
2,3-Dimethylen-1,4-cyclopentadiyl (4)

Die vorhergegangenen Untersuchungen zeigen, daß das für die thermische Anregung von 6 entwickelte Formelschema (s.o.; Schema 6) um das Cope-Produkt 4-Exomethylenhex-5-en-1-in (53) zu erweitern ist. Es bleibt die Frage zu klären, ob 53 über das Diradikal 4 oder über einen unabhängigen Weg in einem konzertierten Prozeß gebildet wird.

Zur Überprüfung des Problems wird eine Lösung von 6 einmal ohne Sauerstoffzugabe und einmal mit Sauerstoff unter gasphasenkinetischen Bedingungen thermolysiert. Während durch die Zugabe des Diradikalabfängers die Bildung von 49 zurückgedrängt wird, bleibt der Anteil an gebildetem 53 von der Zugabe des Sauerstoffs unbeeinflusst. Dies ist der entscheidende Hinweis darauf, daß 53 nicht über das Diradikal 4 gebildet wird, sondern in einem konzertierten Prozeß entsteht. Das obige Formelschema 6 ist somit wie folgt abzuändern:



Die Abnahme von 6 bzw. die Zunahmen von 49 und 53 wurden für acht Temperaturen zwischen 110°C und 170°C unter Sauerstoff-Ausschluß gegen m-Xylol als Standard verfolgt. Der Reaktionsverlauf entsprach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung, wie es nach dem kinetischen Schema zu erwarten war. Der gemessene k-Wert setzt sich nun aus den Werten für die Geschwindigkeitskonstanten der beiden unabhängigen Reaktionen zusammen.

$$\frac{d[\underline{G}]}{d\tau} = -(\underbrace{k_1 + k_2}_{k_{\text{exp}}}) \cdot [\underline{G}]$$

Dabei ist der Anteil eines der beiden Produkte am Gesamtumsatz dem Verhältnis der korrespondierenden Geschwindigkeitskonstanten zum experimentell ermittelten k -Wert gleichzusetzen:

$$\frac{[49]}{[49+53]} = \frac{k_1}{k_{\text{exp}}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{[53]}{[49+53]} = \frac{k_2}{k_{\text{exp}}}$$

Die experimentell gemessenen Geschwindigkeitskonstanten mit den dazugehörigen Produktverhältnissen $[49]/[53]$ sowie die daraus berechneten Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 sind in Tab. 8 aufgeführt.

Tab. 8: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2

$T/^{\circ}\text{C}$	$[49]:[53]$	$k_{\text{exp}} \cdot 10^{+4}/\text{s}^{-1}$	$k_1 \cdot 10^{+4}/\text{s}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^{+5}/\text{s}^{-1}$
108,65	96,33:3,67	0,32220	0,31039	0,11815
120,12	96,13:3,87	0,89002	0,84683	0,34092
130,08	96,02:3,98	2,0369	1,9559	0,80966
140,10	95,52:4,48	4,6534	4,4497	2,0847
152,50	95,29:4,71	11,143	10,895	5,3852
160,25	94,94:5,06	20,667	19,621	10,457
169,92	94,65:5,35	39,139	37,047	20,924

Die Auftragungen $\ln k_1$ gegen $1/T$ bzw. $\ln k_2$ gegen $1/T$ ergeben jeweils eine Gerade, aus der die Temperaturabhängigkeit der beiden Konstanten ermittelt werden kann (s. Abb. 19 und 20).

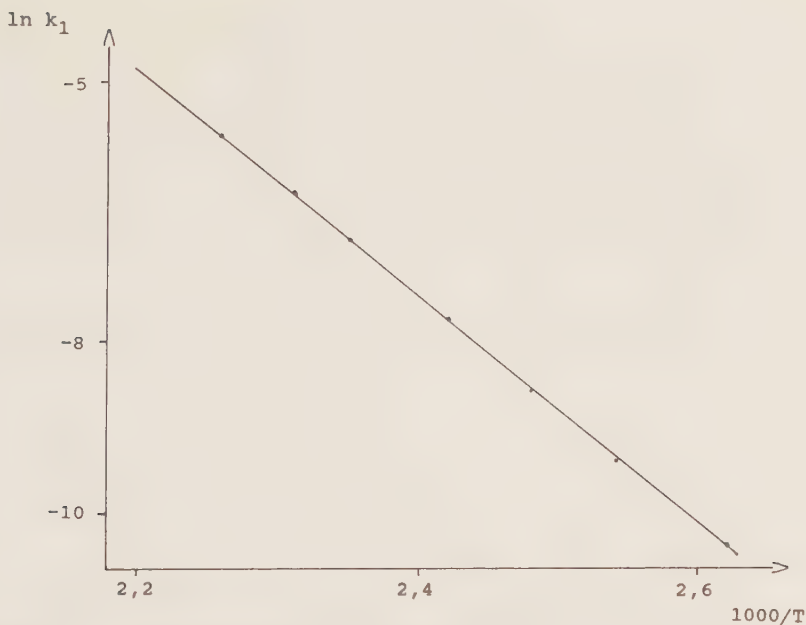


Abb. 19: Arrhenius-Diagramm für die Reaktion von 6 zu 49

$$k_1 = (3.6 \pm 1.0) \cdot 10^{10} \exp[-(26,3 \pm 0,2) \text{ kcal}/RT] \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = (2,6 \pm 1,6) \cdot 10^{10} \exp[-(28,6 \pm 0,5) \text{ kcal}/RT] \text{ s}^{-1}$$

Die Fehlerangaben beziehen sich wie üblich auf eine Vertrauensgrenze von 95%.

Hieraus ergeben sich die Eyring-Parameter für die Bildung des Diradikals 4 aus 6:

$$H_1^\#(140^\circ\text{C}) = 25,5 \text{ kcal/mol}$$

$$S_1^\#(140^\circ\text{C}) = -12,9 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$$

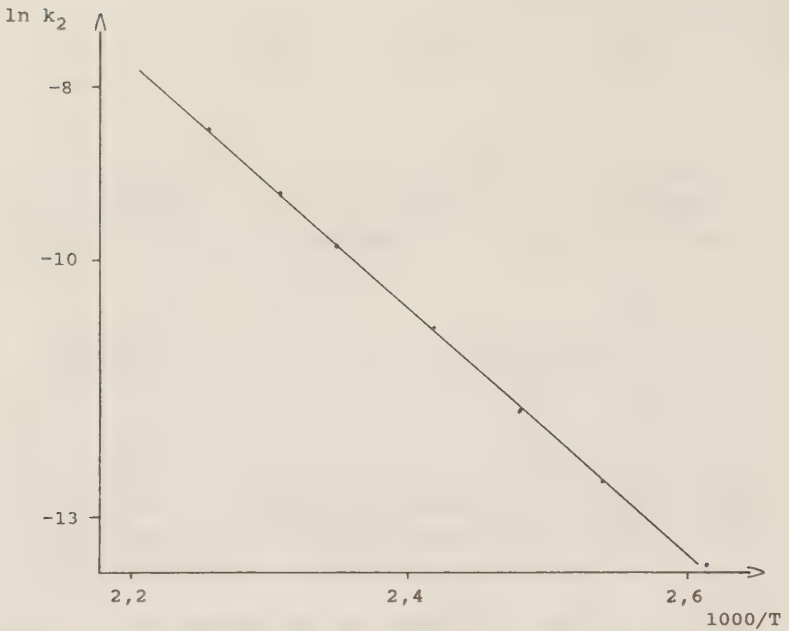


Abb. 20: Arrhenius-Diagramm für die Bildung von 53

Die konzertierte Cope-Umlagerung besitzt folgende Aktivierungsparameter:

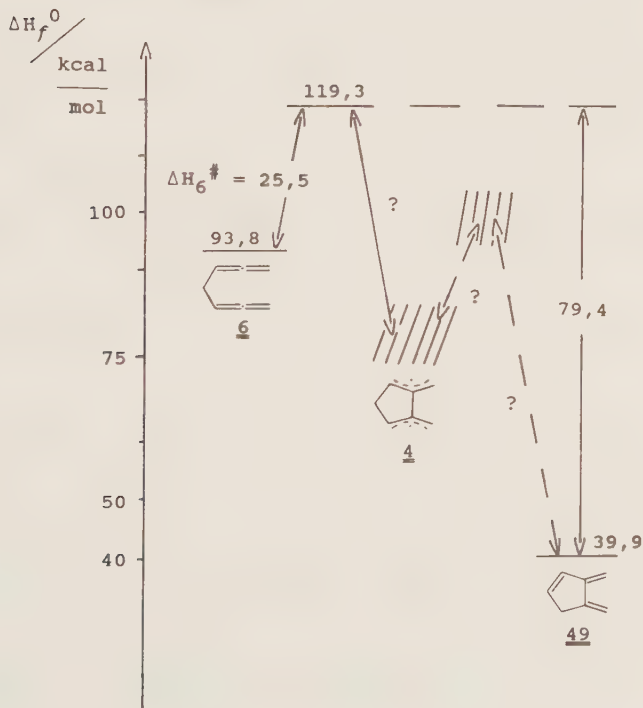
$$H_2^\ddagger(140^\circ\text{C}) = 27,2 \text{ kcal/mol}$$

$$S_2^\ddagger(140^\circ\text{C}) = -13,6 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$$

5.2. Zur Energiedelle des Diradikals 4

Mit Hilfe von Benson-Inkrementen⁴⁹⁾ läßt sich das Energieprofil für die Umlagerung 6 $\longrightarrow$ 49 abschätzen. Wie Abb. 21 erkennen läßt, wird 49 hierbei mit einer Überschußenergie von ca. 80 kcal/mol gebildet. Das aber bedeutet, daß bei einem zweistufigen Reaktionsverlauf das intermediäre Diradikal 4 chemisch aktiviert sein sollte.

Abb. 21: Qualitatives Energieprofil für die Umwandlung 6 $\longrightarrow$ 49



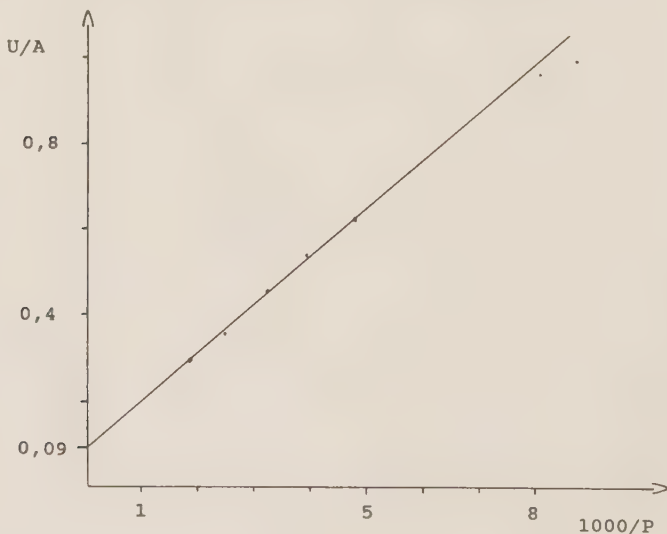
Um diese Hypothese zu testen, wurde die Thermolyse von 6 mit überschüssigem Sauerstoff (ca. 100-facher Überschuß) bei unterschiedlichen Drücken durchgeführt.

Als bimolekulare Reaktion sollten für die Abfangreaktion nur die Diradikale zur Verfügung stehen, die zuvor durch Stoß desaktiviert wurden.

Da die Stoßdesaktivierung aber direkt proportional zum Druck ist, sollte das Verhältnis von Umlagerungs- zu Abfangprodukten linear vom Druck abhängen.

Wie Tab. 9 und Abb. 22 zeigen, ist das in der Tat der Fall. Die bei kleineren Drücken beobachtete Abweichung von der geforderten Linearität ist nicht überraschend; sie steht im Einklang mit der RRKM-Theorie³⁴).

Abb. 22: Auftragung des U/A-Verhältnisses gegen $1/P$



Tab. 9: Druckabhängigkeit des U/A-Verhältnisses
bei $T = 130^{\circ}\text{C}$ (P in Torr)

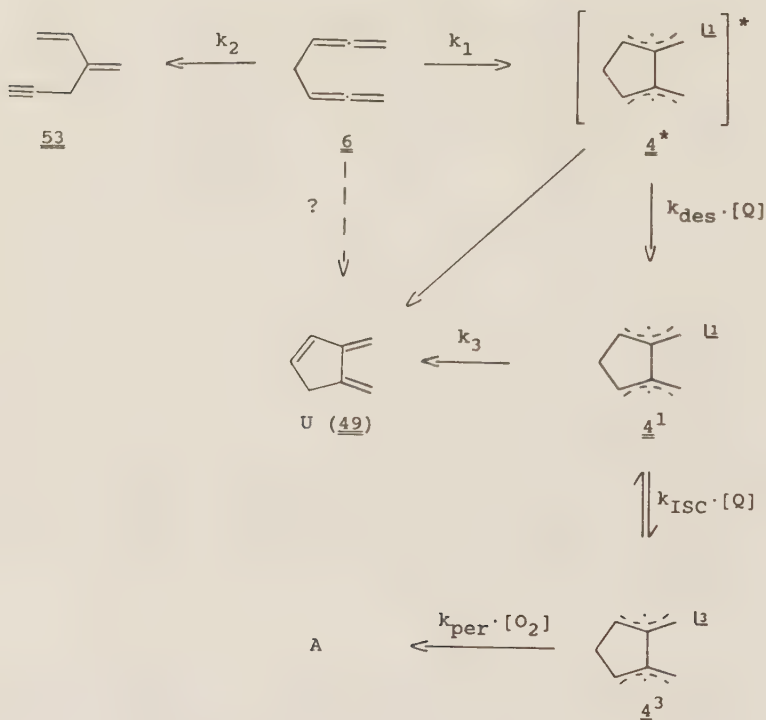
P	1000/P	U/A
507,5	1,97	0,3113
406,7	2,46	0,3643
300,75	3,25	0,460
250,7	3,99	0,536
207,3	4,82	0,630
124,25	8,05	0,972
114,4	8,74	0,992

Bemerkenswerterweise geht die Regressionsgerade in Abb. 22 nicht durch den Koordinatenursprung. Auch bei unendlich hohem Druck entziehen sich ca. 8% der sich umlagernden Moleküle der Abfangreaktion.

Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung wäre die, daß neben dem zweistufigen Reaktionskanal über das Intermediat 4 noch ein konzertierter Reaktionsweg besteht, der unter den Reaktionsbedingungen von 130°C mit ca. 8% $((U/A)_0 = 0,09)$ am Reaktionsgeschehen beteiligt ist (s. Schema 7).

Für die Bestimmung der Energiedelle des Diradikals 4 mit der Sauerstoffabfangtechnik (s. Abschnitt II.3.) ergibt sich damit die Notwendigkeit, die Abfangexperimente bei möglichst hohem Druck durchzuführen, denn das experimentell zu bestimmende Verhältnis von Umlagerungs- zu Abfangprodukt muß um den Anteil an Umlagerungsprodukten (49) korrigiert werden, der nicht dem stoßdesaktivierten Diradikal entstammt. Ist dieser Anteil groß, wie es bei niedrigen Drücken der Fall ist, dann bedingt die Ungenauigkeit der experimentellen Messungen einen großen Fehler für das verbleibende Verhältnis U/A.

Schema 7: Reaktionsmöglichkeiten von 6 unter Thermolysebedingungen in Gegenwart von Sauerstoff



Die Messungen wurden daher bei 505 Torr durchgeführt. Bei diesem Druck wurde für drei Temperaturen der maximal abfangbare Anteil des Diradikals 4 ermittelt, indem das Verhältnis von U/A bei einem ca. 100-fachen Überschuß an Sauerstoff über mindestens drei Halbwertszeiten verfolgt wurde. Wie Tab. 10 zeigt, ist dieser Anteil leicht temperaturabhängig.

Tab. 10: Abhängigkeit von U/A von der Temperatur
bei $P \approx 505$ Torr

T/°C	(U/A)
120,17	0,2981
130,08	0,3113
143,65	0,3812

Mit den Annahmen, daß bei derart hohem Druck zwischen desaktivierten Singulett- und Triplett-Diradikalen ein schnelles Gleichgewicht besteht und die Abfangreaktion mit Sauerstoff stoßkontrolliert verläuft, sollte die vom abgekühlten Diradikal ausgehende Wasserstoffverschiebung beobachtbar sein, wenn die Umlagerungsgeschwindigkeit mit der Geschwindigkeit der Abfangreaktion konkurrieren kann.

Letztere ist aber direkt über die Konzentration des beigemischten Sauerstoffs steuerbar ($k_{\text{per}} \cdot [\text{O}_2]$).

Wie im Falle des Furocyclobutens (5) sind wir damit auf den Bereich kleiner Sauerstoffkonzentrationen angewiesen. (Zur Problematik der Durchführung und Auswertung von Thermolysen mit sehr kleinen Sauerstoffmengen: s.a. II.3.2.)

Die gesuchte Geschwindigkeitskonstante k_3 sollte dann - nach Abzug nicht desaktivierter Anteile - über das Verhältnis von Umlagerungs- zu Abfangprodukt U/A gemäß Schema 7 über folgende Beziehung zu erhalten sein:

$$\frac{[\text{U}]_t}{[\text{A}]_t} = \frac{k_3}{k_{\text{per}} \cdot [\text{O}_2]_t} \quad \text{Gl. (9)}$$

wobei wieder

$$k_{\text{per}} = \frac{5}{27} \cdot 10^{10} \cdot T^{\frac{1}{2}} \quad \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}} \quad (\text{Gl.5})$$

gesetzt wird.

Da die peroxidischen Abfangprodukte $[A]_t$ gaschromatographisch nicht erfaßt werden können, werden sie nach Gl.(10) über die Massenbilanz bestimmt.

$$[A] = \text{SUM}_0 - [6] - [U] - [53] \quad \text{Gl. (10)}$$

Die aktuelle Sauerstoffkonzentration zum Zeitpunkt t , $[O_2]_t$, ergibt sich aus der Ausgangskonzentration zum Zeitpunkt 0, $[O_2]_0$, und der Konzentration des Abfangproduktes zum Zeitpunkt t , $[A]_t$.

$$[O_2]_t = [O_2]_0 - [A]_t \quad \text{Gl. (11)}$$

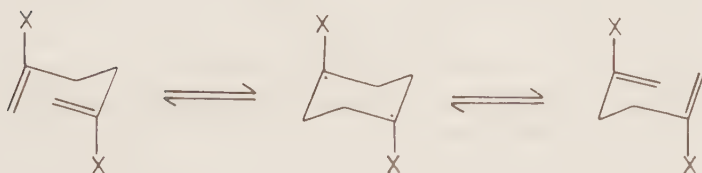
Es wird erwartet, daß man durch die Auftragung des Quotienten $[U]/[A]$ gegen die reziproke Sauerstoffkonzentration $1/[O_2]_t$ eine Gerade erhält (s. Abb. 23), deren Steigung das Verhältnis k_3/k_{per} wiedergibt.

Aufgrund der bei der Messung der Sauerstoffkonzentration $[O_2]_0$ auftretenden, oben bereits beschriebenen Schwierigkeiten sollten diese sowie die zeitabhängigen Konzentrationen $[O_2]_t$ und damit der exakte Verlauf der Geraden wiederum mittels eines Optimierungsverfahrens angepaßt werden.

III. Trans-2,3,7-Nonatrien: Ein synthetischer Beitrag zur Diskussion der nicht-konzertierten Cope-Umlagerung

1. Stereochemie der nicht-konzertierten Cope-Umlagerung

Die Cope-Umlagerung galt lange als Musterbeispiel einer konzertierten Reaktion, deren Übergangszustand bevorzugt eine Sesselkonformation einnimmt. Erste Hinweise auf die Möglichkeit auch nicht-konzertierter Cope-Umlagerungen gehen auf Untersuchungen von Dewar¹⁰⁾ und Schmid¹¹⁾ zurück, die aufgrund des Substituenten-Effektes bei der Cope-Umlagerung von 2,5-Diphenyl- bzw. Dicyano-1,5-hexadienen einen zweistufigen Mechanismus für diese Systeme forderten.

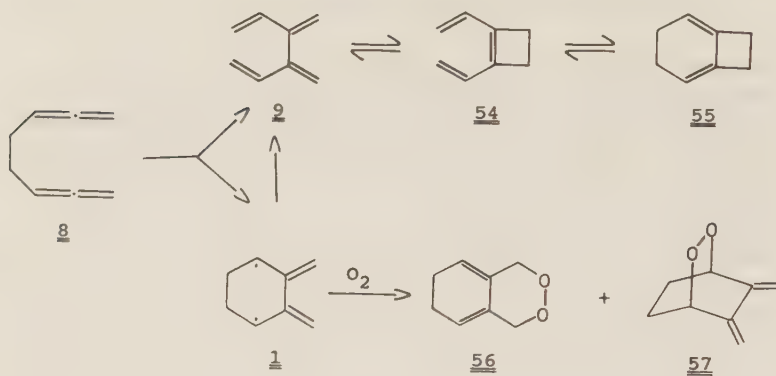


X = Ph, CN

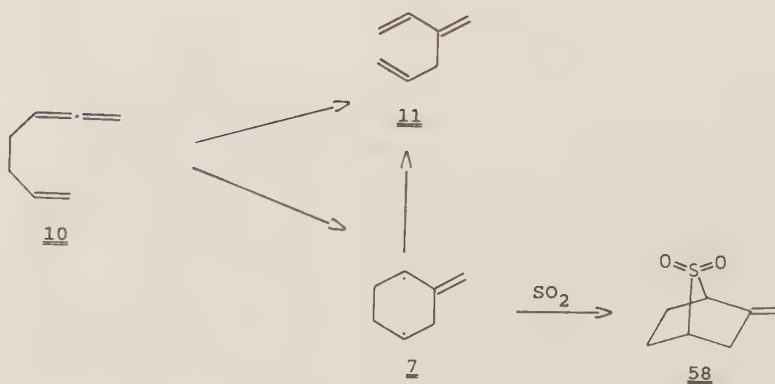
Der direkte Nachweis einer Konkurrenz von konzertierter und nicht-konzertierter Cope-Umlagerung gelang Scholz⁶⁾, der einerseits das postulierte Diradikal abfangen konnte und andererseits aus dem Verhältnis von Umlagerungs- zu Abfangprodukten in Abhängigkeit von der Abfängerkonzentration den konkurrierenden konzertierten Reaktionskanal demonstrieren konnte (s. Schema 8).

In der Folge sind weitere Beispiele von Cope-Umlagerungen gefunden worden, in denen eine Konkurrenz von konzertiertem und nicht-konzertiertem Reaktionsweg besteht. So konnte

Schema 8: Nachweis konkurrierender konzertierter und nicht-konzertierter Cope-Umlagerungen durch Scholz



Schema 9: Nachweis konkurrierender Cope-Umlagerungen durch Wollweber

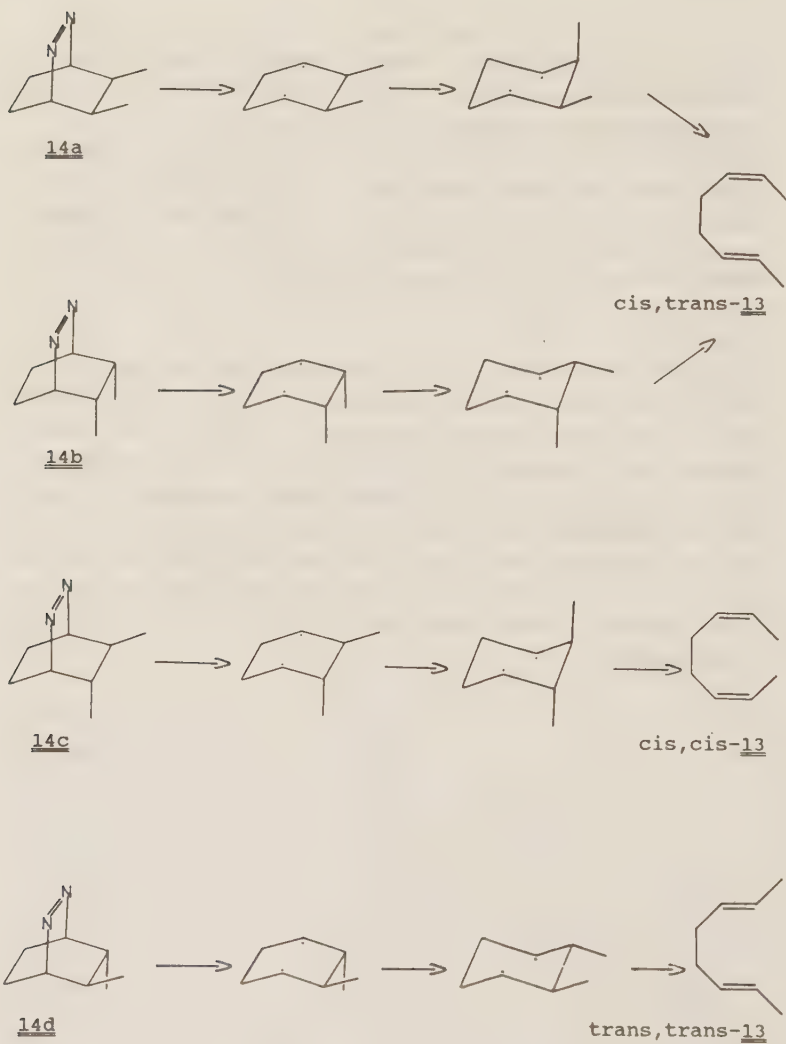


Wollweber zeigen, daß die Umlagerung des 1,2,6-Heptatriens zum 3-Vinyl-1,5-Hexadien in Gegenwart von SO_2 nur teilweise unterdrückt werden kann (s. Schema 9).

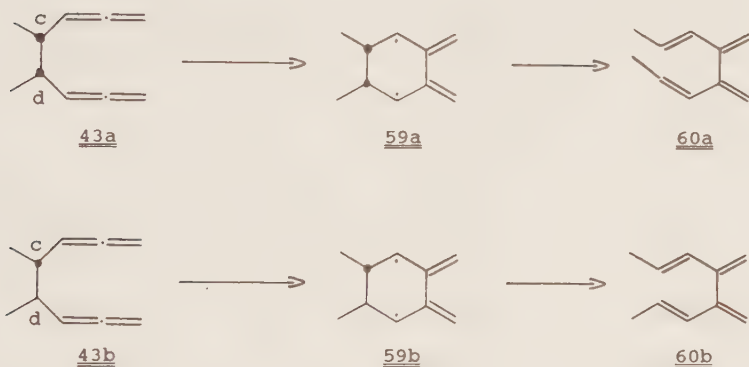
Für die konzertierte Cope-Umlagerung war von Doering und Roth¹³⁾ die Präferenz des Sessels- gegenüber dem Boot-Übergangszustands festgestellt worden. Für die nicht-konzertierte Cope-Umlagerung ist eine analoge Stereochemie nur für den zweiten Reaktionsschritt demonstriert worden. So erfolgt der Zerfall der *exo,exo*- sowie der *endo,endo*-2,3-Dimethyldiazaverbindungen 14a und 14b ganz bevorzugt zum *cis,trans*-Octadien, während die *exo,endo*-Verbindung (14c und 14d) ein Gemisch von *cis,cis*- und *trans,trans*-Octadien liefert (s. Schema 10).

Unbekannt ist bis heute die Stereochemie für den ersten Schritt der nicht-konzertierten Cope-Umlagerung, die Bildung des 1,4-Hexadiyls aus dem 1,5-Hexadien. Sollte auch dieser Schritt eine Sesselkonformation bevorzugen, dann ist schwer zu verstehen, wie es zur Differenzierung zwischen konzertiertem und nicht-konzertiertem Reaktionsverlauf kommt, da zumindest in den Fällen mit konkurrierenden Reaktionskanälen energetische Faktoren entfallen. Unter diesem Aspekt gewinnt die Frage nach der Stereochemie dieses Schrittes eine grundlegende Bedeutung.

Schema 10: Stereochemie der Produktbildung in nicht-konzertierten Cope-Reaktionen

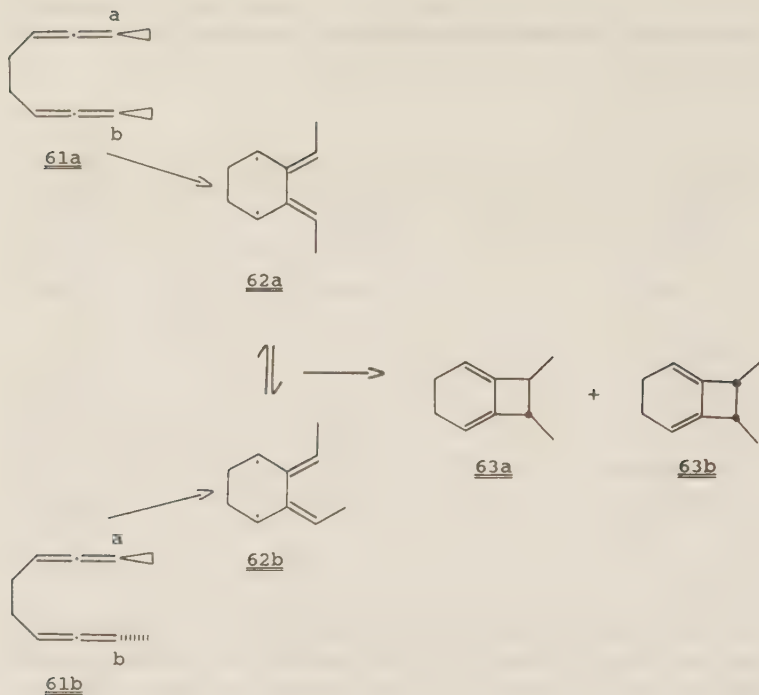


Erste Versuche zur Beantwortung der Frage hatte Hilterhaus¹⁵⁾ unternommen. Er hatte die Umlagerung des meso- sowie des rac- 4,5-Dimethyl-octatetraens 43a und 43b analysiert.



Die Konfiguration der Primärprodukte ist bei der Disubstitution des Cope-Systems an den Kohlenstoffen c und d unabhängig von der Geometrie des durchlaufenen Intermediats. Um die Stereochemie der Bildung des Diradikals zu analysieren, muß die Markierung augenscheinlich an den Kohlenstoffen a und b des Diensystems angebracht sein. Von dieser Überlegung ausgehend analysierte Hilterhaus als nächstes das meso- sowie das racemische Decatetraen 61a und 61b.

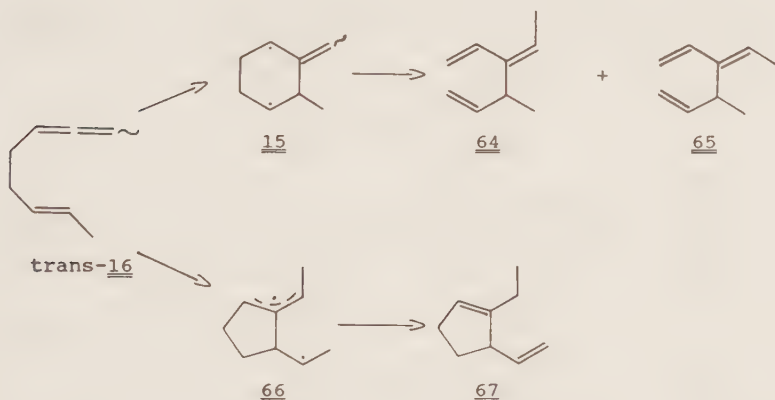
Auch hier konnte keine Aussage über die Stereochemie des bildenden Prozesses gemacht werden, da die Lebensdauer des intermediären Diradikals so hoch ist, daß eine geometrische Isomerisierung eintritt.



Um mit dem von Hilterhaus entwickelten Konzept zu einer eindeutigen Aussage zu kommen, war es also erforderlich, das Modell dahingehend zu modifizieren, daß die stereochemische Integrität des Diradikals gewahrt bleibt. Das aber bedeutet, daß die Energiedelle des Diradikals soweit abgesenkt wird, daß es nicht mehr zu einer geometrischen Isomerisierung der Allylradikale kommt.

Ein geeignetes Substrat sollte das von Wollweber¹⁶⁾ gefundene trans-2,3,7-Nonatrien (trans-16) darstellen. Die Thermolyse der Verbindung ergibt drei Hauptprodukte, von denen 64 und 65

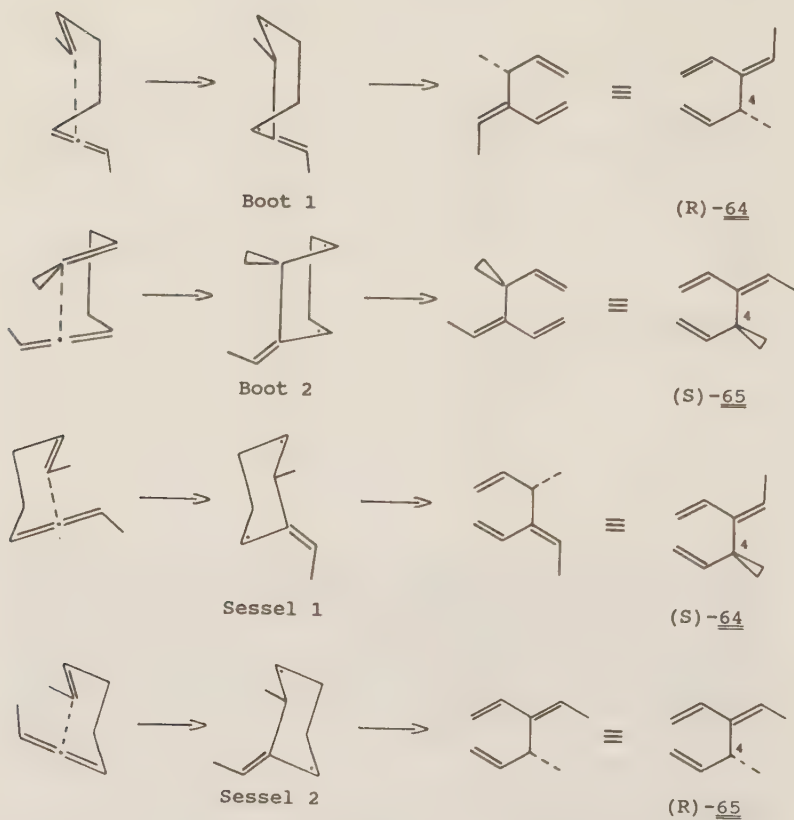
in Analogie zum Grundkörper 10 als Produkte der nicht-konzertierten Umlagerung behandelt werden, während 67 vermutlich durch eine H-Verschiebung aus dem Diradikal 66 entstanden ist, dessen Bildung bei dem Grundkörper 10 weniger begünstigt ist und keine günstigen Stabilisierungsmöglichkeiten besitzt. Wie oben erwähnt, war die Energiedelle des 2-Methylen-1,4-cyclohexadiyls (7) zu 8 - 9 kcal/mol bestimmt worden. Damit sollte die konfigurative Stabilität des intermediären Allylradikals gewährleistet sein.



Für die Bildung des intermediären Diradikals ergeben sich für jedes der enantiomeren Substrate jeweils vier Möglichkeiten. Zwei dieser Möglichkeiten entsprechen jeweils einer Boot- und zwei einer Sessel-Geometrie (s. Abb. 26). Welche dieser vier Geometrien bei der Diradikal-Bildung durchlaufen wurde, kann eindeutig aus der Konfiguration der Produkte abgeleitet werden, wobei es unbedeutend ist, ob auf der Stufe des Diradikals ein Konformations-Wechsel erfolgt oder nicht. Die stereochemische Aussage wird unwiderruflich bei der Knüpfung der C-C-Bindung festgeschrieben.

Unerläßliche Voraussetzung für die Analyse ist nur die Kenntnis der absoluten Konfiguration von Edukt und Produkt.

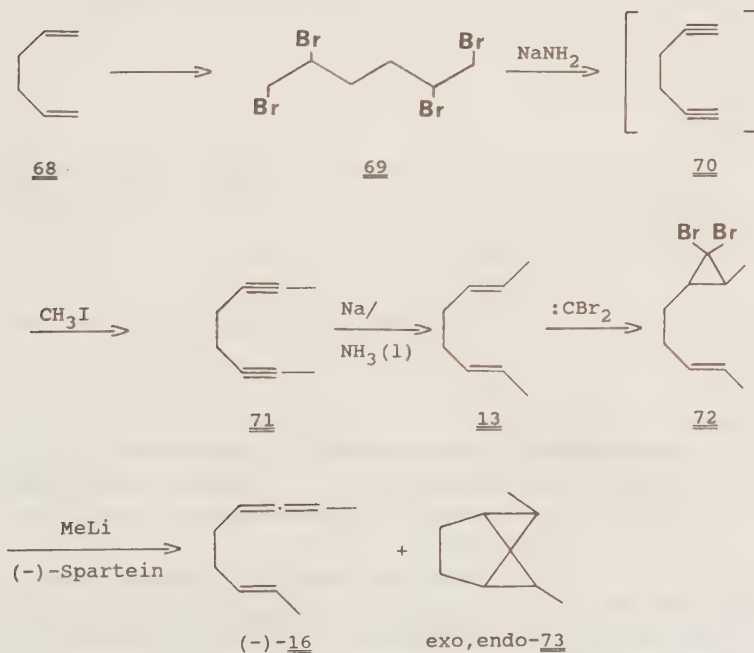
Abb. 26: Produktbildung als Funktion der Stereochemie des Diradikals ausgehend von (R)-16



2. Syntheseweg zum optisch aktiven trans-2,3,7-Nonatrien

Erste Versuche in dieser Richtung hatte bereits Wollweber unternommen. Die Synthese von optisch aktivem 16 gelang ihm auf dem in Schema 11 dargestellten Weg. Keinen Erfolg hatte Wollweber jedoch bei dem Versuch, die optische Reinheit der Verbindung festzustellen bzw. die absolute Konfiguration zu bestimmen.

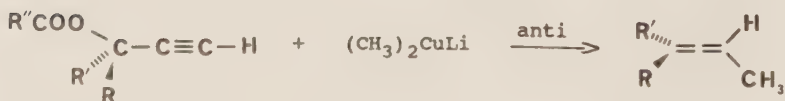
Schema 11: Syntheseweg zum optisch aktiven trans-Allen 16



In der vorliegenden Arbeit sollte daher eine andere Strategie versucht werden, bei der die Konfiguration und die optische Reinheit bereits durch den Syntheseweg vorgegeben sind.

2.1. Synthese einer optisch aktiven Vorstufe

Bei der Synthese von Vitamin A, D und deren Derivaten sind Vinylallene⁵⁰⁾ von großer Bedeutung. Okamura entwickelte mit großem Erfolg eine Allendarstellung aus Lithiumdimethylcuprat und propargylischen Estern, die aus den entsprechenden Alkoholen gewonnen wurden. Von einer Reihe geeigneter Ester haben sich Benzoate und Acetate besonders bewährt. Dem Mechanismus dieser β -Eliminierung liegt eindeutig ein anti-Angriff zugrunde⁵¹⁾.

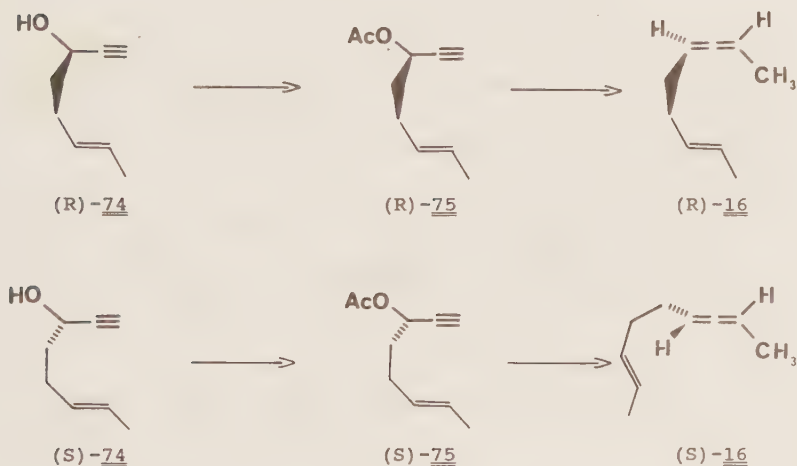


Analog dazu sollte auch das Allen trans-16 aus den entsprechenden Propargylestern darstellbar sein (s. Schema 12).

Racemische Propargylalkohole werden durch Addition von Acetylenmagnesiumbromid an Carbonylverbindungen erhalten, so daß zur Darstellung des Alkohols 74 und der Ester 75 und 76 der in Schema 13 beschriebene Syntheseweg eingeschlagen wurde.

1-Buten-3-ol (77) läßt sich mit 1,4-Butandioldivinylether (78) nach dem Vinylierungsverfahren von Watanabe und Conlon in Gegenwart von Quecksilber(II)-acetat zum Allylvinylother 79 umsetzen⁵²⁾, der nach Claisen zum bekannten trans-4-

Schema 12: Alternativer Weg zum optisch reinen Allen 16

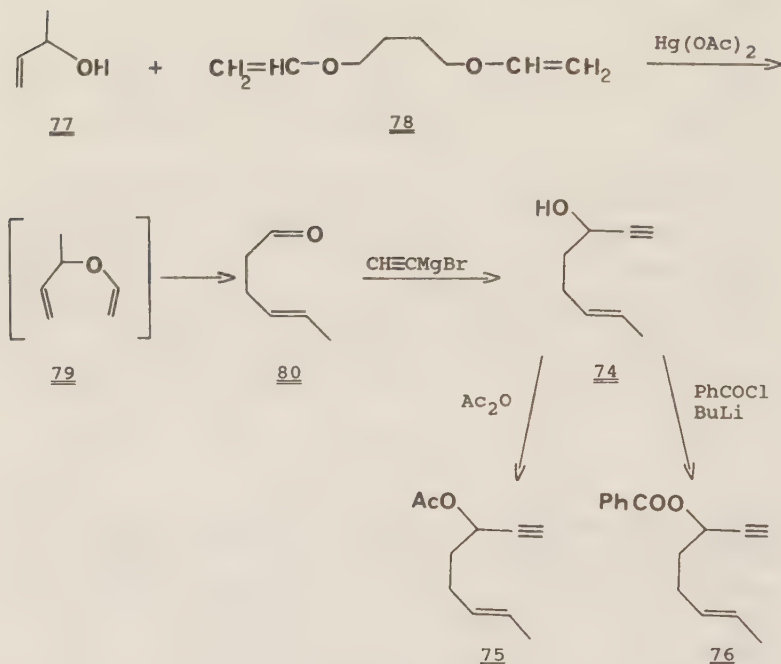


Hexenal (80)⁵³⁾ umlagert. Anschließende Grignard-Reaktion des Aldehyds mit Acetylenmagnesiumbromid führt zum racemischen trans-6-Octen-1-yn-3-ol (74), das durch Umkondensation gereinigt und durch seine spektroskopischen Daten identifiziert werden konnte.

Die Ester 75⁵⁰⁾ und 76⁵¹⁾ werden auf konventionelle Art und Weise hergestellt.

Während das Acetat durch Umkondensation problemlos zu reinigen ist, gelingt dies bei dem zersetzlichen Benzoat 76, das als gelbes Öl anfällt, nur unter hohen Ausbeuteverlusten. Schließlich wurde in einer Testreaktion durch Umsetzung des Benzoats 76 mit Lithiumdimethylcuprat⁵⁴⁾ racemisches trans-2,3,7-Nonatrien (16) hergestellt (17%). Die spektroskopischen Daten von 16 stimmen mit den von Wollweber¹⁶⁾ angeführten Daten überein.

Schema 13: Synthese von 74 sowie 75 und 76



Aufgrund der höheren Reinheit und der größeren Stabilität des Acetats 75 gegenüber 76 sollte die Ausbeute an Trien 16 ausgehend von 75 entscheidend zu steigern sein.

Nachdem sich der eingeschlagene Syntheseweg als geeignet erwiesen hatte, stellte sich nun die Frage, auf welcher Stufe die Enantiomerentrennung vorgenommen werden sollte. Dafür kamen der Propargylalkohol 74 und die Propargylester 75 und 76 in Betracht. Die Wahl fiel anfangs auf die Ester.

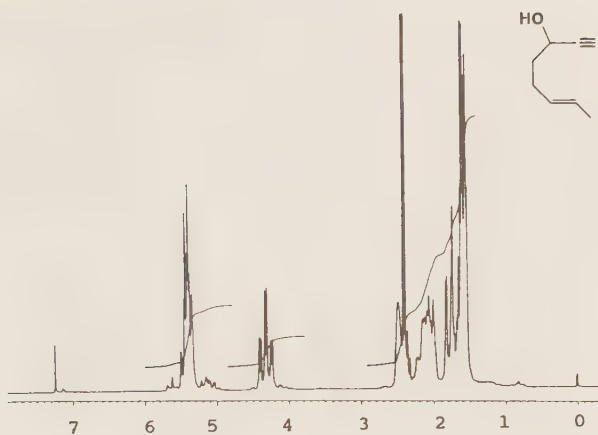


Abb. 27: ^1H -NMR-Spektrum von 74 (CDCl_3 , 80 MHz)

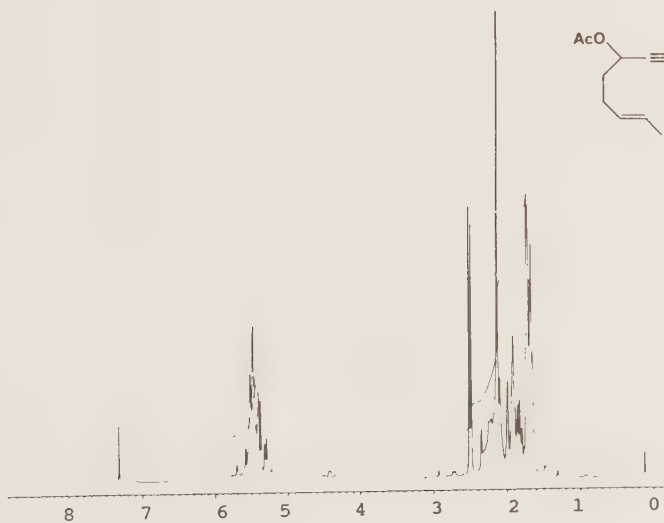


Abb. 28: ^1H -NMR-Spektrum von 75 (CDCl_3 , 80 MHz)

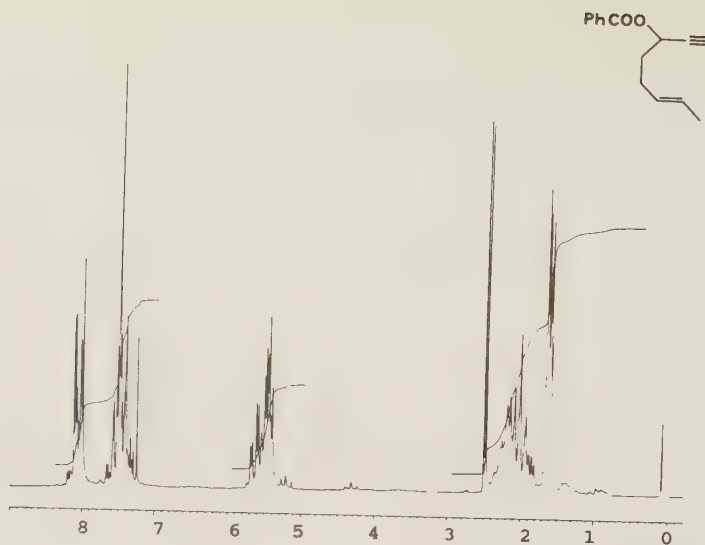


Abb. 29: ^1H -NMR-Spektrum von 76 (CDCl_3 , 80 MHz)

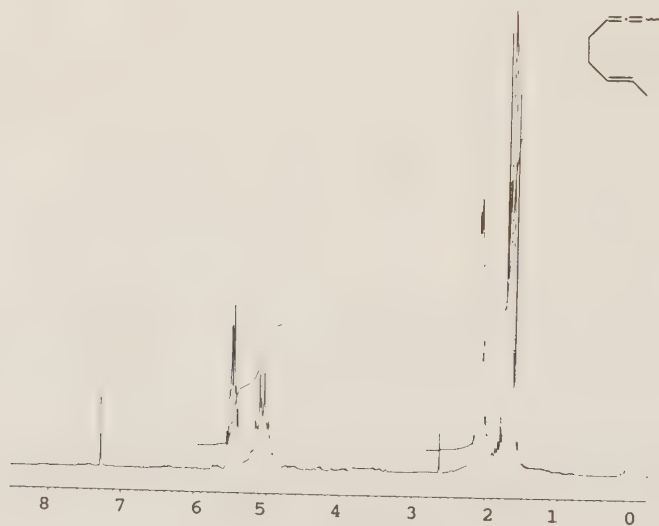


Abb. 30: ^1H -NMR-Spektrum von trans-16 (CDCl_3 , 80 MHz)

2.2. Versuch einer Enantiomerentrennung auf der Stufe der Propargylester 75 und 76

Wie das Allen 16, so ergaben auch seine Vorstufen 75 und 76 bei der Säulenchromatographie an Cellulosetriacetat⁵⁵⁾ eine Aufspaltung der Signale. Im Hinblick auf die Detektion schien das UV-aktive Benzoat 76 für diese Art der Trennung prädestiniert zu sein. Analytische Trennversuche ergaben jedoch, daß sich das instabile Benzoat 76 auf der Säule zersetzte, wodurch die Trennleistung erheblich vermindert wurde.

Die Detektion des UV-inaktiven Acetats 75 erfolgte hingegen nur mit Hilfe des Polarimeters. Aufgrund der höheren Stabilität von 75 gegenüber 76 wurde die Trennleistung der Säule auch unter präparativen Bedingungen nicht beeinträchtigt.

Daher war nach einer Optimierung die Anreicherung eines Enantiomeren, des (-)-Acetats 75, zu erwarten.

Unerwartete Schwierigkeiten traten bei der Isolierung des getrennten Enantiomeren auf. Systembedingt wird an der optischen Säule Ethanol (96%) als Lösungsmittel verwendet.

Offensichtlich ist die Stabilität des Acetats 75 nicht groß genug, um die zur Freisetzung aus Ethanol/Wasser benötigten Bedingungen zu überstehen. Ein beachtlicher Teil des aufgetrennten (-)-Enantiomeren fiel der Polymerisation zum Opfer. Auf eine qualitative Auswertung wurde daher verzichtet.

2.3. Racematspaltung von trans-6-Octen-1-in-3-ol (74)

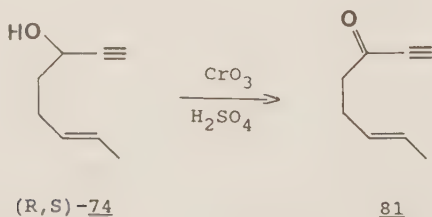
Im Hinblick auf die Instabilität des sekundären propargyli-schen Systems wurde eine Racematspaltung an der optischen Säule verworfen. Während damit aber die effektiven Trennmög-lichkeiten auf der Stufe der Ester mit Ausnahme biomimetischer Methoden⁵⁶⁾ erschöpft waren, blieben für den Alkohol 74 neben der meist langwierigen klassischen Racematspaltung als Alternative eine Reihe von Methoden übrig, die erst in jünge-erer Zeit entwickelt worden sind. Jede dieser Methoden bein-haltet eine asymmetrische Reduktion von Propargylketonen. Es seien hier nur die Methoden von Noyori (Binaphthylalanat)⁵⁷⁾, Midland (B-3-Pinanyl-9-BBN)⁵⁸⁾ sowie von Vigneron (N-Methyl-ephedrinalanat)⁵⁹⁾ erwähnt.

Um diese Methoden anwenden zu können, mußte zunächst der Propargylalkohol 74 zum Propargylketon 81 oxidiert werden.

2.3.1. Darstellung von trans-6-Octen-1-in-3-on (81)

Der Versuch, 74 mit H_2O_2 zu oxidieren, schlug fehl. Umsatz von 74 mit frisch aktiviertem Braunstein⁶⁰⁾ lieferte hingegen 81 zu 32%.

Als beste Methode erwies sich allerdings die Oxidation nach Jones⁶¹⁾ (65%).



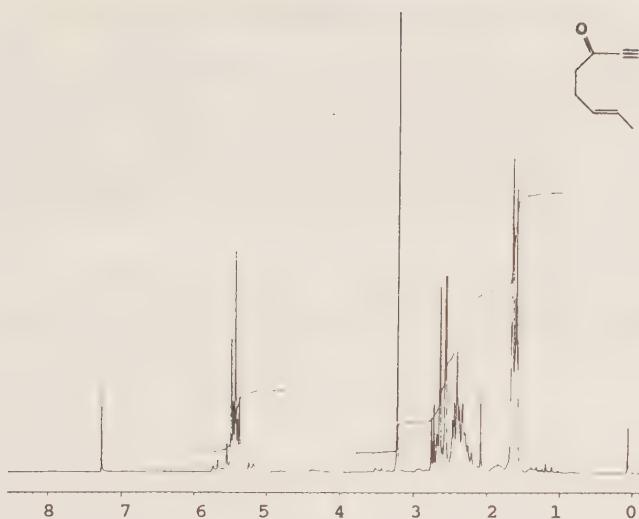


Abb. 31: ^1H -NMR-Spektrum von 81 (CDCl_3 , 80 MHz)

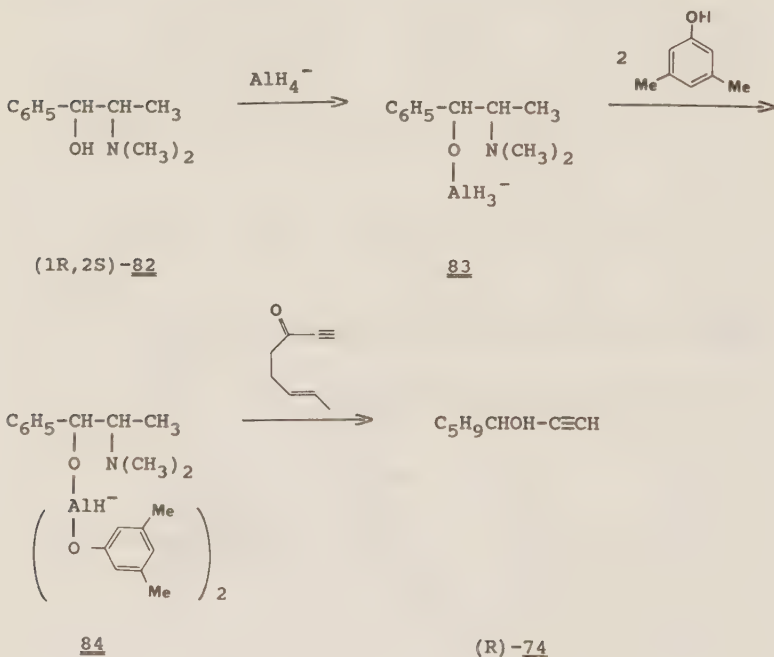
Tab. 11: ^1H -NMR-spektroskopische Daten von 81

δ/ppm	Integration	Zuordnung	Signalform
5,45	2H	6-H,7-H	Multiplett
3,2	1H	1-H	Singulett
2,8-2,3	4H	4-H,5-H	Multiplett
1,65	3H	8-H	Multiplett

2.3.2. Versuch einer asymmetrischen Reduktion von 81

Vignerón und Bloy⁵⁹⁾ geben für die von ihnen mit einem optisch aktiven N-Methylephedrinalanat durchgeführten asymmetrischen Reduktionen einen Enantiomerenüberschuß von 80-90% an. Für den gesättigten Alkohol $C_5H_{11}CHOHC\equiv CH$ erreichten sie 84% e.e.; Grund genug, diese Methode auch auf das Propargylketon 81 anzuwenden.

Schema 14: Asymmetrische Reduktion von 81 nach Vignerón



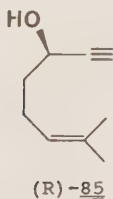
Ausgehend von (-)-N-Methylephedrin (1R,2S-2-Dimethylamino-1-phenylpropanol) (82), das die optisch aktive Hilfsbase im

mono-reduzierenden Alanat 84 darstellt, wird - nach den Erfahrungen von Vigneron - das R-Enantiomere des Propargylalkohols 74 als Hauptprodukt erwartet. Das Roh- ^1H -NMR-Spektrum zeigt, daß das Keton 81 mit dieser Methode quantitativ reduziert wird. Allerdings beträgt die Ausbeute nur 60% bezogen auf eingesetztes Keton 81; ausgehend von racemischem Alkohol 74 entspricht dies einer Ausbeute von nur 39%. Auf die Überprüfung der optischen Reinheit wurde verzichtet.

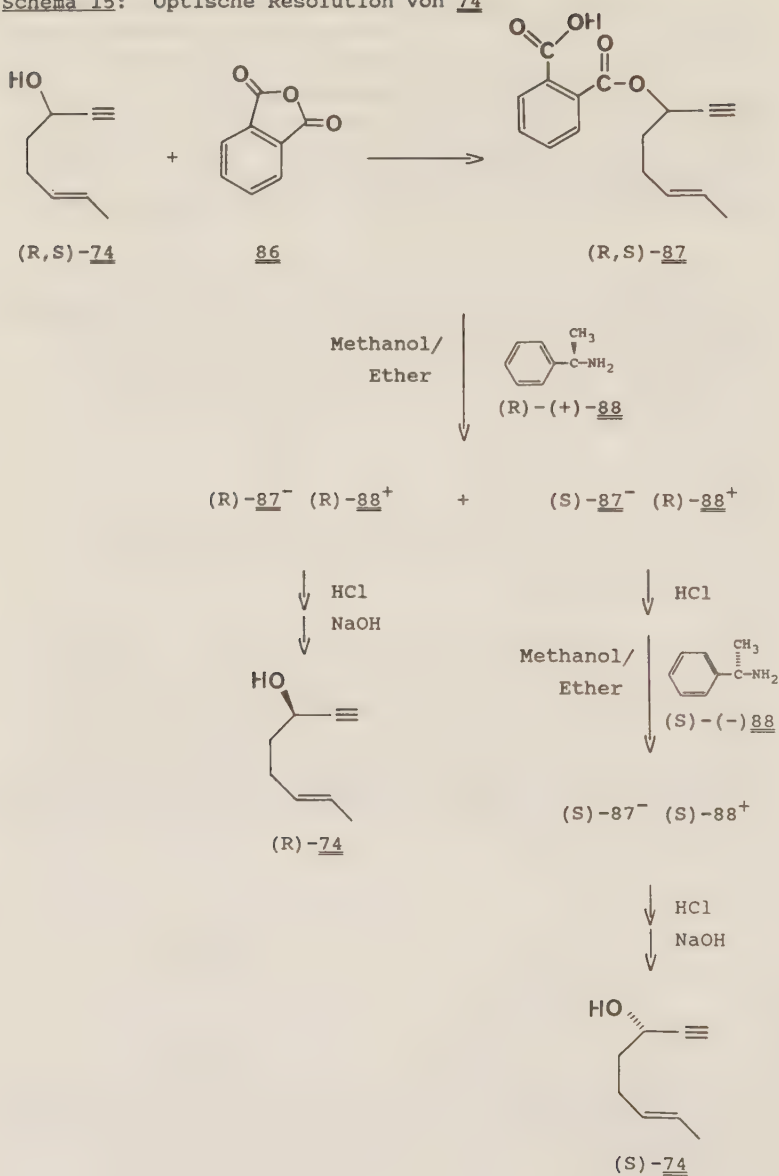
Bei der Anwendung der Midland'schen Methode ergaben sich Aufarbeitungs- und Reinigungsprobleme des labilen sekundären Alkohols 74. Die Binaphthylmethode von Noyori blieb unversucht. An diesem Punkt war bereits abzusehen, daß eine klassische Racematspaltung unter Umgehung des Ketons 81 effektiver sein würde.

2.3.3. Klassische Racematspaltung von trans-6-Octen-1-in-3-ol (74)

Optisch aktive Propargylalkohole sind wertvolle Intermediate in der Naturstoffsynthese, z.B. für die Synthese optisch aktiver Formen von Vitamin E⁶²⁾, Steroiden⁶³⁾ und Pheromonen⁶⁴⁾. So benutzte Mori⁶⁵⁾ zur Synthese eines Pheromons des 'Acanthoscelides obtectus' das R-Enantiomere des Propargylalkohols 85, der sich nur durch eine endständige Methylgruppe von 74 unterscheidet.



Schema 15: Optische Resolution von 74



Der von Mori eingeschlagene Weg zur optischen Resolution von 85 sollte auf 74 übertragbar sein (s. Schema 15).

Der racemische Halbester 87 aus Phthalsäureanhydrid 86 und 74 ergibt mit (R)-(+)-1-Phenylethylamin 88 zwei diastereomere Salze, von denen das (R,R)-Salz auskristallisiert, während das (S,R)-Isomere unter diesen Bedingungen in Lösung bleibt. Die Fällung des (R,R)-Salzes ist nach sechs Tagen quantitativ.

Die Kristalle werden abfiltriert und so oft umkristallisiert,

bis der Drehwert $[\alpha]_D^{20} = + 37 \frac{^{\circ} \cdot \text{ml}}{\text{g} \cdot \text{dm}}$, in Chloroform) und der

Schmelzpunkt (125-125,5°C) konstante Werte erreicht haben.

Der (S)-Halbester 87 wird aus der Mutterlauge durch saure Hydrolyse freigesetzt und mit (S)-(-)-1-Phenylethylamin 88 versetzt. Die Aufarbeitung des ausgefallenen (S,S)-Salzes erfolgt analog zu der Behandlung des (R,R)-Isomeren.

Durch saure Hydrolyse werden die Halbester zurückgewonnen.

Anschließend Behandlung mit Natronlauge führt zur Ester-spaltung und damit zur Freisetzung der beiden, jetzt getrennten Enantiomeren von 74.

Ausgehend von racemischem Alkohol 74 beträgt die Gesamtausbeute nach der Reinigung der Enantiomeren 50%.

2.3.4. Bestimmung der optischen Reinheit

Der Versuch, die optische Reinheit des gewonnenen (R)-74 direkt mittels NMR-Analyse in der Gegenwart des Shift-Reagenzes $\text{Eu}(\text{TFC})_3$ zu bestimmen, schlug fehl. Zwar sind die Signale des racemischen 74 im Vergleich zum nicht mit $\text{Eu}(\text{TFC})_3$ versetzten 74 zu tieferem Feld hin verschoben (s. Tab. 12), doch sind auch bei Zugabe größerer Mengen Shift-Reagenz keine Signale zu erkennen, die den diastereomeren Komplexen zuzuordnen wären.

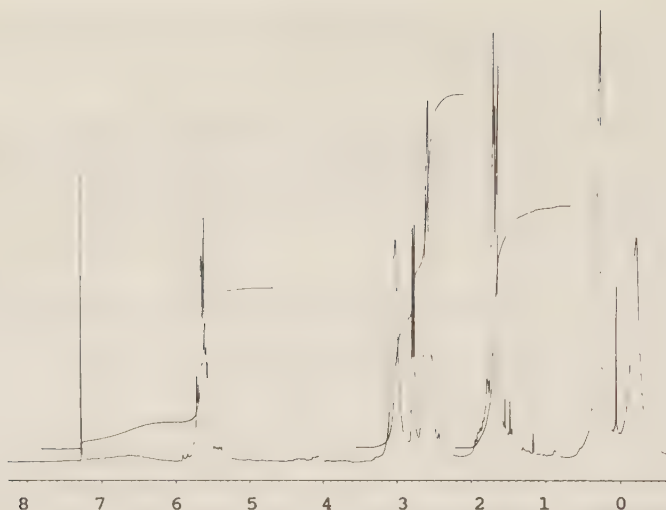


Abb. 32: ^1H -NMR-Spektrum von 74 mit $\text{Eu}(\text{TFC})_3$ (1:0,59)
(CDCl_3 , 80 MHz)

Die komplexierte OH-Gruppe des Alkohols ergibt ebenfalls kein auswertbares Signal.

Tab. 12: Vergleich der ^1H -NMR-spektroskopischen Daten von 74
und geshiftetem 74 in δ/ppm

	<u>74</u>	<u>74</u> mit $\text{Eu}(\text{TFC})_3$
1-H	2,4	2,78
3-H	4,3	5,7
4-H	2,1	2,6
5-H	1,75	1,8
6-H, 7-H	5,4	5,7
8-H	1,6	1,8
O-H	2,5	7 - 6

Erst nach der Überführung von 74 in das Acetat 75 konnte eine NMR-spektroskopische Analyse vorgenommen werden. Das racemische Acetat liefert bei Zugabe von $\text{Eu}(\text{TFC})_3$ - außer der Verschiebung zu tieferem Feld hin - nun auch zwei Dubletts für das acetylenische Proton (Abb. 33, Tab. 13). Das Shift-NMR-Spektrum von (R)-75 hingegen zeigt nur ein scharfes Dublett (Abb. 34, Tab. 13). Weder Spreizung noch Zugabe weiterer Mengen Shift-Reagenz ergeben eine Verbreiterung, geschweige denn eine Aufspaltung des Signals. Da die spektroskopische Nachweisgrenze (WP-80) bei 5% liegt, beträgt die optische Reinheit von (R)-75 mindestens 95% ($\geq 90\%$ e.e.).

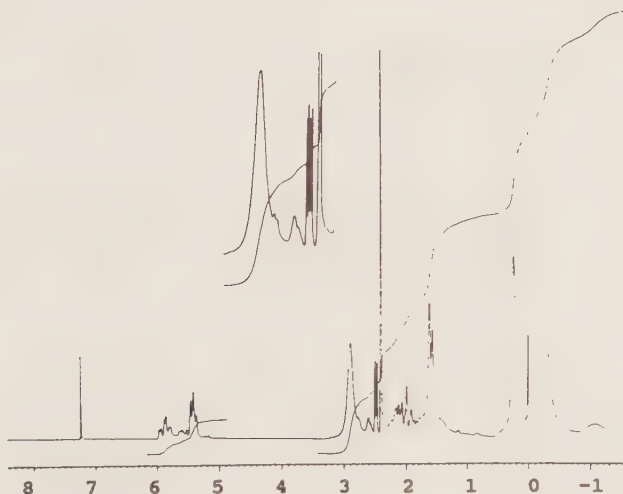


Abb. 33: ^1H -NMR-Spektrum von racemischem 75 mit $\text{Eu}(\text{TFC})_3$
(1:0,64) (CDCl₃, 80 MHz)

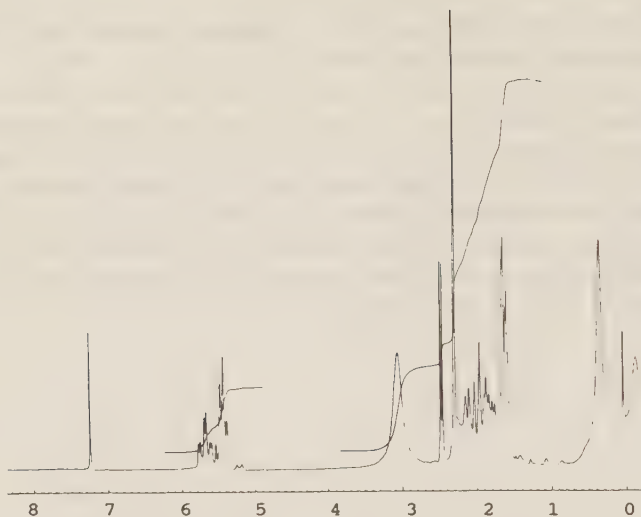


Abb. 34: ^1H -NMR-Spektrum von (R)-75 mit $\text{Eu}(\text{TFC})_3$ (1:0,58) (CDCl_3 , 80 MHz)

Tab. 13: Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten von 75, geshift. rac. 75 (1:0,64) und geshift. (R)-75 (1:0,58) in δ/ppm

	<u>75</u>	geshift. rac. <u>75</u>	geshift. (R)- <u>75</u>
1-H	2,4*	2,5-2,45**	2,45*
3-H	4,3	6 -5,8	5,8-5,6
4-H,5-H	2,2-1,7	2,2-1,8	2,2-1,8
6-H,7-H	5,35	5,4	5,4
8-H	1,6	1,6	1,6
9-H	2,0	2,4	2,3

*

1 Dublett,

**

2 Dubletts

3. Ausblick

Im vorhergehenden Abschnitt ist ein effektiver Weg beschrieben und getestet worden, um zu den getrennten Enantiomeren des trans-Allens 16 zu gelangen. Ihre Konfiguration ist eindeutig aus ihren chiralen Vorläufern abzuleiten, und die optische Reinheit beträgt nach NMR-Auswertungen mindestens 95%.

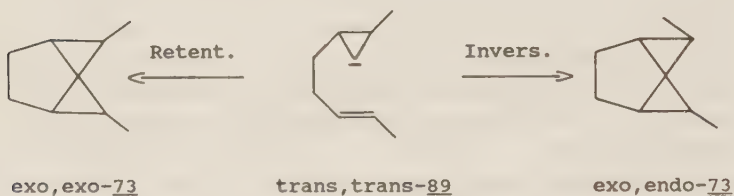
Theoretisch steht damit der stereochemischen Analyse des Cyclisierungsschrittes zum Diradikal nichts mehr im Wege.

Da aber die klassische Racematspaltung extrem langwierig ist und der letzte Schritt zur Allengenerierung nur mit geringer Ausbeute abläuft, hätte die Darstellung präparativer Mengen getrennter Allen-Enantiomere den zeitlichen Rahmen dieser Arbeit gesprengt.

Deshalb wurde auf eine Fortsetzung des interessanten Themas an dieser Stelle verzichtet.

4. Versuche zur Klärung der Stereochemie der Cyclopropylidenaddition

Bei der Synthese von 16 nach dem von Wollweber beschriebenen Weg (Schema 11) tritt als Hauptprodukt die Spiroverbindung 73 auf. Für diese Verbindung hatte Wollweber eine *exo,endo*-Konfiguration der beiden Methylgruppen ableiten können, was gleichbedeutend mit einer Inversion bei der Addition des intermediären Cyclopropylidens ist.



Dieser Befund ist insofern bemerkenswert, als es bisher keine Analogie für eine solche Reaktion gibt, die zudem unseren Vorstellungen über den Ablauf der Carbenadditionen an Doppelbindungen widerspricht.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte der Befund von Wollweber überprüft werden, wobei die interessierende Stereochemie dadurch getestet werden sollte, daß nunmehr *cis,cis*-2,6-Octadien (13) als Substrat eingesetzt werden sollte.

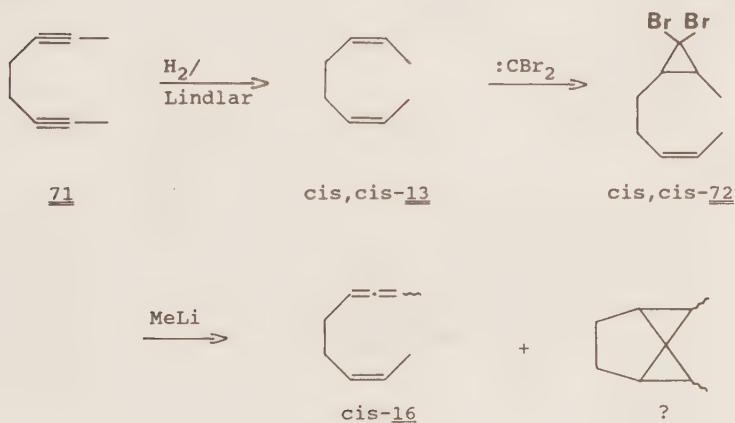
4.1. Darstellung von cis,cis-2,6-Octadien (cis,cis-13)

Der von Wollweber eingeschlagene Weg zum trans,trans-13 (s. Schema 11) kann bis zur Stufe des 2,6-Octadiins (71) übernommen werden.

Für eine cis-selektive Reduktion zum gewünschten cis,cis-13 bietet sich eine Hydrierung nach Lindlar⁶⁶⁾ an.

Eine wiederum analog vorgenommene Dibromcarbenaddition und anschließende Eliminierung mit Methyllithium sollten die gesuchten Produkte ergeben (Schema 16).

Schema 16: Synthesekonzept zu cis-16 und einer Spiro-Verb.



Der nach der Originalvorschrift selber hergestellte Katalysator erwies sich als zu inaktiv (H_2 -Verbrauch: 20 ml/min). Lindlar-Katalysatoren sind heutzutage auch kommerziell zu erwerben. Doch nur einer von ihnen (Fluka) zeigte bei Raumtemperatur sowohl die gewünschte Reaktivität (H_2 -Verbrauch: 100 ml/min) als auch die angestrebte Selektivität. Der Anteil

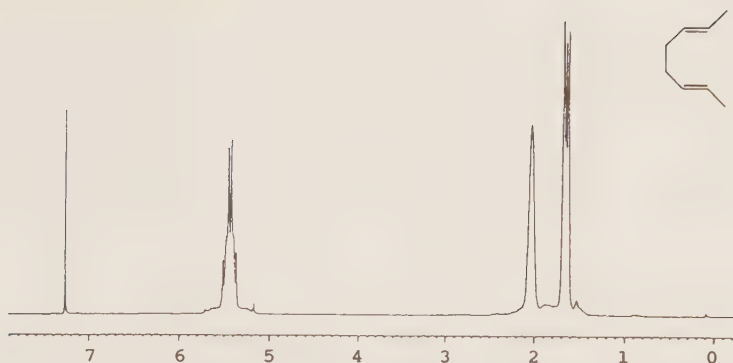


Abb. 35: c) zum Vergleich: ^1H -NMR-Spektrum von trans,trans-13 (CDCl_3 , 80 MHz)

Tab. 14: ^1H -NMR-spektroskopische Daten von cis,cis-13

δ/ppm	Integration	Zuordnung	Signalform
5,5 -5,35	4H	2-H,3-H, 6-H,7-H	Multiplett
2,15-2,08	4H	4-H,5-H	Multiplett
1,65-1,58	6H	1-H,8-H	m-Dublett*

* m: multiplettiert

4.2. Reaktion von cis-1-Methyl-2-(cis-3-pentenyl)-cyclopropyliden (cis,cis-89)

Klassische Dibromcarbenaddition⁴²⁾ an cis,cis-13 führt zu dem Dibromcyclopropanolefin cis,cis-72. Die Struktur des Dibromcarbenadduktes ist durch seine spektroskopischen Daten gesichert.

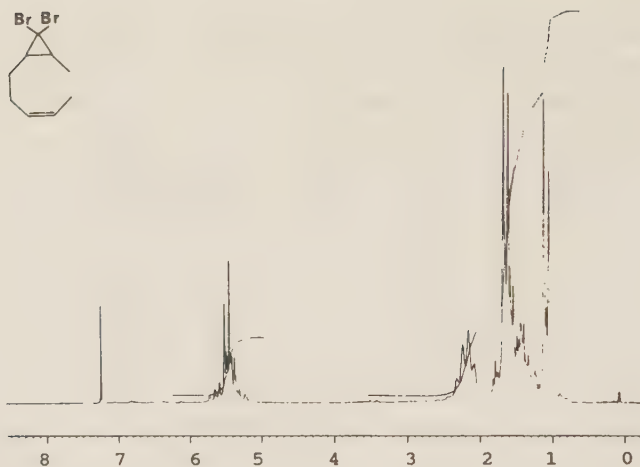


Abb. 36: ^1H -NMR-Spektrum von cis,cis-72 (CDCl_3 , 80 MHz)

Reduktion von cis,cis-72 mit Methyllithium ergibt bei 70%-igem Umsatz als einziges detektierbares Produkt das gesuchte cis-Allen 16. Die Struktur von cis-16 wird durch seine spektroskopischen Daten gesichert (s. Abb. 37, Tab. 15).

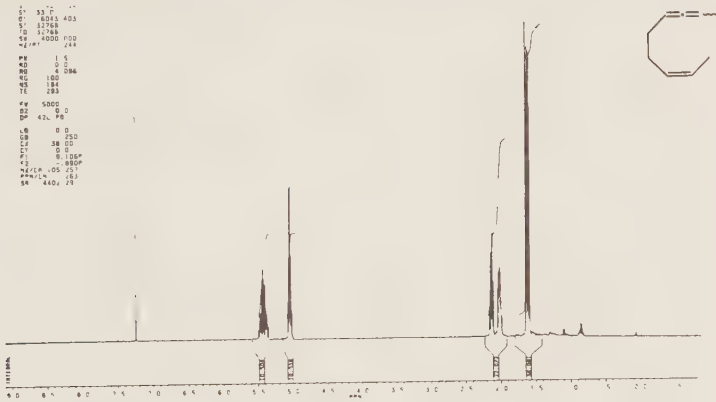
Tab. 15: ^1H -NMR-spektroskopische Daten von cis-16

δ/ppm	Integration	Zuordnung	Signalform
5,5 -5,35	2H	7-H,8-H	Multipllett
5,08-5,0	2H	2-H,4-H	Multipllett
2,16-2,1	2H	6-H	Multipllett
2,05-2,0	2H	5-H	Multipllett
1,65-1,62	3H	1-H	Multipllett
1,61-1,60	3H	9-H	d-Dublett*

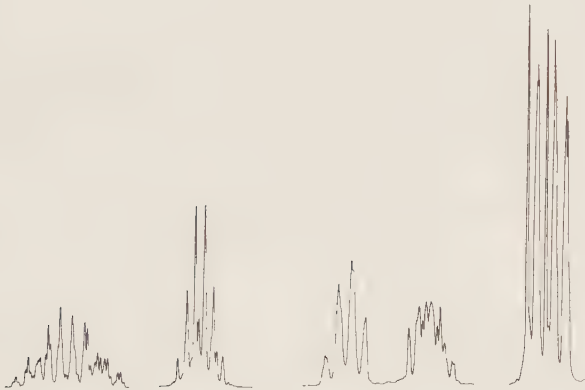
*

d: dublettiert

Abb. 37: a) ^1H -NMR-Spektrum von cis-16 (CDCl_3 , 400 MHz)



b) dito, gespreizt

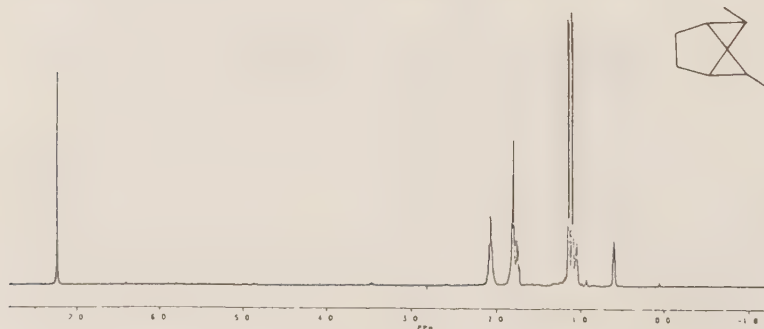


Im Gegensatz zu dem ^1H -NMR-Spektrum des trans-16 (s. Abb. 30) erhält man nun für die beiden Methylengruppen an C_5 und C_6 zwei getrennte Signale. Eine Antrennung ist auch bereits bei 80 MHz zu beobachten. Die aufgetrennten Signale der beiden Methylgruppen an C_1 und C_9 fallen dann allerdings wieder zusammen. Die Zuordnung der Signale wird durch die Auswertung eines gespreizten Spektrums (s. Abb. 37b, 400 MHz) gestützt.

Hatte Wollweber bei der Umsetzung von trans,trans-72 die Spiroverbindung exo,endo-73 als Hauptprodukt erhalten, so wird ausgehend von cis,cis-72 verblüffenderweise nicht die Spur einer Spiroverbindung gefunden. Augenscheinlich ist der Raumanspruch der cis-ständigen Methylgruppe so hoch, daß eine Addition des Carbens an die Doppelbindung unterbleibt. Effekte dieser Art sind von cis-ständigen terminalen Methylgruppen durchaus nicht unbekannt⁶⁷⁾.

Zur weiteren Überprüfung dieser Reaktion wurde die Synthese an trans,trans-13¹⁶⁾ und an einem 2,6-Octadien-Isomeren-gemisch (29,7% trans,trans-13 / 41,5% trans,cis-13 / 28,8% cis,cis-13) , das aus einer unselektiven Hydrierung gewonnen worden war, wiederholt. Ausgehend von trans,trans-13 wurden in Übereinstimmung mit Wollweber Spiro-73 und trans-16 im Verhältnis 3:2 erhalten (s. Abb. 30 und 38).

Abb. 38: ^1H -NMR-Spektrum von exo,endo-73 (CDCl_3 , 400 MHz)



Ganz anders liegen die Produktverhältnisse, wenn das Isomengemisch analog dazu umgesetzt wird. Das NMR-Spektrum der gemischten Bromide 72 läßt sich aufgrund der starken Signalüberlappungen nicht exakt auswerten. Nach der Eliminierung können durch Vergleich ca. 20,6% exo,endo-5,7-Dimethyltricyclo[4.1.0.0^{4.6}]heptan 73 und ca. 79.4% Isomere von 16 nachgewiesen werden (anal. GC). Dabei sollten allein 17,8% Spiro-Verbindung 73 aus trans,trans-13 stammen. Nur 2,8% 73 sind demnach aus den übrigen Isomeren entstanden. Dies steht im guten Einklang damit, daß aus cisoidem Cyclopropyliden keine Spiro-Verbindung entsteht. Auch gibt diese - gemessen an eingesetztem trans,cis-13 - geringe Menge Anlaß zu der Vermutung, daß sich das Dibromcarben bevorzugt an die cisoiden Doppelbindung addiert.

Die von Wollweber gefundene Reaktion bleibt damit auch nach dieser Untersuchung einzig in ihrer Art.

IV. Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden die Diradikale 3,4-Dimethylen-2,5-furandiyl (3) ausgehend von Furocyclobuten (5) und 2,3-Dimethylen-1,4-cyclopentadiyl (4) ausgehend von 1,2,5,6-Heptatetraen (6) thermisch erzeugt.

Aus der Kinetik der Gasphasenabfangreaktion von 5 mit Sauerstoff sowie der ermittelten Hydrierwärme von 5 kann die Hyperfläche des Diradikals 3 konstruiert werden, aus der sich eine Energiedelle von 16,6 kcal/mol für das Triplett-Diradikal ergibt.

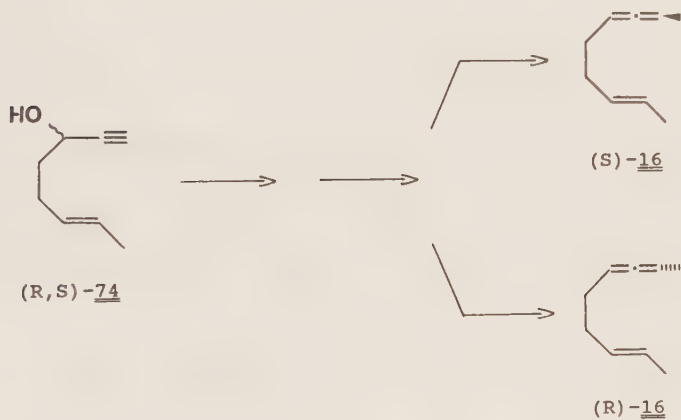
Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß es sich bei 5 um ein deformiertes furanoides System mit alternierenden Bindungslängen handelt. Kraftfeldrechnungen zufolge ist diese Deformation mit einem vernachlässigbar kleinen Verlust an Resonanzenergie verbunden.

Die Thermolysen von 6 können so gedeutet werden, daß dem Allen 6 neben dem zu 4 führenden nicht-konzertierten Reaktionskanal auch ein konzertierter Weg zu dem Cope-Produkt 53 offensteht. Dabei erfordert die Cope-Umlagerung eine höhere Energieaufwendung (28,6 kcal/mol) als die über 4 ablaufende diradikalische Wasserstoffverschiebung (26,3 kcal/mol).

Da das aus 6 generierte 4 eine hohe chemische Aktivierung besitzt, entzieht sich das System der Bestimmung seiner Energiedelle durch Abfangversuche. Es kann daher derzeit nur ein qualitatives Energieprofil aufgestellt werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde ausgehend vom racemischen trans-6-Octen-1-in-3-ol (74) ein Zugang zum optisch reinen

2,3,7-Nonatrien (16) erschlossen. Dabei erfolgte die Enantiomerentrennung mittels klassischer Racematspaltung auf der Stufe des Alkohols 74 .



V. Beschreibung der Versuche

Herrn Dr. R. Boese und seinen Mitarbeitern danke ich für die Röntgenstrukturanalyse.

Herrn Dr. H. Schindler danke ich für die Berechnungen der ^{13}C -Verschiebungen.

Herrn Dr. H.-W. Lennartz sei für die Hydrierwärmebestimmung gedankt.

Herrn Dipl.-Ing. R. Breuckmann danke ich für seine wertvolle Mitarbeit bei der Durchführung einiger kinetischer Messungen und gaschromatographischer Arbeiten.

Herrn R. Döring sei vor allem für seinen Einsatz bei langwierigen gaschromatographischen Trennungen gedankt.

Herrn Dipl.-Ing. K. Koerner sowie Frau B. Materne und den Herren A. Drobny und J. Jäger danke ich für verschiedene präparative Arbeiten.

Herrn Dr. D. Müller und seinen Mitarbeitern danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

Für Diskussionen und Anregungen möchte ich allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Organische Chemie I herzlich danken, vor allem meinen langjährigen Mitstreitern Frau Dipl.-Chem. I. Kindermann, Herrn Dipl.-Chem. R. Kindermann sowie Herrn Dipl.-Chem. K. Rüschoff.

Mein ganz besonderer Dank für das stets gezeigte Interesse und die großzügige Unterstützung dieser Arbeit gilt Herrn Prof. Dr. W. R. Roth.

Die Spektren der verschiedenen Verbindungen wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:

¹ <u>H-NMR</u> :	Varian A- 60D (60 MHz)
	Bruker WP- 80 (80 MHz)
	Bruker AM-400 (400 MHz)

Die chemischen Verschiebungen sind in δ - Werten bezogen auf TMS (0 ppm) bzw auf CDCl₃ (7,24 ppm) angegeben. Die zur Beschreibung der Spektren benutzten Abkürzungen stehen für folgende Signalformen:

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartuplett
qui	Quintuplett
m	Multiplett
ms,md,mt,mq	multiplettiierte Signale der Struktur s,d,t,q

¹³ <u>C-NMR</u> :	Bruker AM-400 (100,614 MHz)
------------------------------	-----------------------------

Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben, bezogen auf TMS als inneren Standard. Die Multiplizitäten beziehen sich auf "off-resonance"-Bedingungen.

<u>IR</u> :	Perkin Elmer 681
-------------	------------------

Die Intensitäten der Banden wurden mit folgenden Abkürzungen beschrieben:

s = stark	vs = sehr stark
m = mittel	
w = schwach	vw = sehr schwach

Die Substanzen werden in Form von KBr-Preßlingen, als Film zwischen zwei NaCl-Platten (0,025 mm Schichtdicke) oder in Lösung (0,1 mm Schichtdicke) vermessen. Die Angabe der Lage der Banden erfolgt in cm^{-1} .

MS:

Varian Ch-5 Mat

Analytische Gaschromatographie:

Geräte: Perkin Elmer F-22, Intersmat IGC 120 FB
 Detektor: Flammenionisationsdetektor (FID)
 Trägergas: Helium
 Integrator: Hewlett Packard 3390 A

Trennsäulen und Trennbedingungen werden bei den entsprechenden Versuchen angegeben.

Präparative Gaschromatographie:

Gerät: Varian Aerograph 90 P
 Detektor: Wärmeleitfähigkeitsdetektor
 Trägergas: Helium (ca. 80 ml/min)

Trennsäulen und Trennbedingungen werden im Text angegeben.

Sonstiges:

Die Schmelzpunkte wurden mit einer Apparatur nach Dr. Tottoli der Firma Flawil bestimmt und sind nicht korrigiert.

Dünnschichtchromatographische Trennungen erfolgten - soweit im Text keine anderen Angaben gemacht werden - auf Kieselgel-Fertigplatten 60 F 254 der Firma Merck.

Präparative säulenchromatographische Trennungen wurden an aufgeschütteten Kieselgelsäulen (0.063-0.2 mm) durchgeführt.

V.1. Darstellung von Furocyclobuten (5)

V.1.1. 7-Oxanorborn-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid (23)

19,6 g (0,2 mol) Maleinsäureanhydrid (nicht sublimiert) und 15 g (0,22 mol) Furan (nicht destilliert) werden zusammen in 200 ml Ether gelöst und über Nacht stehengelassen.

Anschließend wird die Lösung 30 Minuten unter Rückfluß gekocht. Lösungsmittel und überschüssiges Furan werden im Wasserstrahlvakuum einrotiert. Das Diels-Alder-Addukt (23) fällt als weiße bis leicht gelbe Kristalle an.

Ausbeute: 33 g (0,2 mol); 100% d. Theorie

$^1\text{H-NMR}$: (Aceton- d_6 , 60 MHz) $\delta/\text{ppm} = 6,5$ (s, 2H)
 5,2 (s, 2H)
 3,2 (s, 2H)

V.1.2. 7-Oxanorbornan-2,3-dicarbonsäureanhydrid (24)

20 g (120,5 mmol) Diels-Alder-Addukt (23) werden unter Erwärmung in 350 ml Essigester gelöst. Als Hydrierkatalysator werden zwei Spatelspitzen Pd/C (10%) zugegeben. Die Hydrierung läuft anfangs sehr schnell ab. Zum vollständigen Umsatz wird der Reaktionskolben unter Wasserstoffatmosphäre kräftig geschüttelt. Der Wasserstoffverbrauch liegt bei 2,7 l. Man filtriert vom Katalysator ab und dampft das Lösungsmittel ein. Zurück bleibt das hydrierte Produkt (24) in Form reiner weißer Kristalle.

Ausbeute: 20,2 g (120,2 mmol); 100% d. Theorie

$^1\text{H-NMR}$: (Aceton- d_6 , 60 MHz) $\delta/\text{ppm} = 4,8$ (s, breit, 2H)
 3,3 (s, 2H)
 1,75 (s, breit, 4H)

V.1.3. 2,3-Di-(hydroxymethyl)-7-oxanorbornan (25)

20,9 g (124,3 mmol) hydriertes Anhydrid (24) werden in 200 bis 250 ml Tetrahydrofuran (abs.) mittels leichtem Schütteln gelöst, tropfenweise zu einer Suspension aus 11,5 g Lithiumalanat in 350 ml Tetrahydrofuran (abs., unter Argon abgefüllt) gegeben und 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Über Nacht läßt man bei Raumtemperatur nachrühren. Die Hydrolyse erfolgt unter Argon und starker Eiskühlung mit gesättigter Natriumsulfatlösung. Der Niederschlag wird über einen Büchner-Trichter abfiltriert, erneut mit 200 ml THF aufgeschlämmt, 15 Minuten kräftig gerührt und wiederum filtriert. Diese Prozedur wird viermal wiederholt. Bei der Verwendung von abs. Tetrahydrofuran ist eine weitere Trocknung nicht notwendig. Das Lösungsmittel wird am Rotavapor bei 50°C im Wasserstrahlvakuum einrotiert. Man erhält ein schwach gelb gefärbtes Öl.

Ausbeute: 18,9 g (119,6 mmol); 96% d. Theorie

¹H-NMR: (Aceton-d₆, 60 MHz) δ/ppm = 4,3 (s, breit, 2H)
4,1 (s, variabel, 2H;
mit D₂O aus-
schüttelbar²⁰⁾)
3,5 (m, 4H)
2,1 (m, 2H)
1,6 (s, breit, 4H)

V.1.6. 2,3-Dimethylen-7-oxanorbornan (20)

V.1.6.1. Edukt: 2,3-Di-(tosylmethyl)-7-oxanorbornan (26)

Zu einer unter Argon gerührten Mischung aus 15 g (132,35 mmol) Kalium-tert.-Butanolat in 150 ml DMSO werden innerhalb 8 Minuten 7,5 g (16,1 mmol) Ditosylat (26) zugegeben. Nach 40 Minuten wird die dunkelrote Reaktionsmischung auf 1 l Eiswasser / 500 ml Pentan gegossen und kräftig durchgerührt. Die wäßrige Phase wird noch dreimal mit Pentan extrahiert, so daß das Gesamtvolumen der vereinigten organischen Extrakte 1,5 l beträgt. Die klare Pentanphase wird noch dreimal mit je 500 ml Wasser ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Wasserstrahlvakuum einrotiert. Weitere Reinigung erfolgt durch schnelle Umkondensation mit einem vorgewärmten Ölbad (Badtemperatur: 50-70°C) im Ölpumpenvakuum.

Siedebereich: $26-32^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr

Ausbeute: ca. 35% d. Theorie; verunreinigt durch Restanteile
DMSO

V.1.6.2. Edukt: 2,3-Di-(chlormethyl)-7-oxanorbornan (27)

5,7 g (29,2 mmol) Dichlorid (27) werden in 150 ml abs. und argonisiertem Tetrahydrofuran gelöst. Unter Eiskühlung werden innerhalb 20 Minuten 15,5 g (138 mmol) Kalium-tert.-Butanolat in kleinen Portionen zugegeben. Man läßt 30 Minuten bei 0°C und über Nacht bei Raumtemperatur nachrühren. Bei der Hydrolyse wird so viel Wasser zugegeben, bis das ausgefallene Kaliumchlorid vollständig in Lösung gegangen ist. Die braune Mischung wird dreimal mit Pentan ausgeschüttelt. Die organische Phase wird sechsmal mit Wasser gewaschen (neutral) und

über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird in der Dunkelheit abdestilliert.

Rohausbeute: 2,2 g

Die Reinigung durch Kurzwegdestillation erfolgt wie unter V.1.6.1.

Ausbeute: 1,93 g (15,8 mmol); 54,2%

anal. GC: OV101 K70, 80°C
Ret.zeit 18,4 min

präp. GC: DC710, 20%, 2m, 80°C
Ret.zeit 20 - 24 min

¹H-NMR: s. Abb. 1

Die Synthesen V.1.7. bis V.1.14. wurden in Anlehnung an die Synthesevorschriften von Wittich²⁰⁾ durchgeführt.

V.1.7. Acetylendicarbonsäuredimethylester (29)²¹⁾

Im Eisbad werden 400 g (510 ml; 12,5 mol) Methanol mit 200 g (111 ml; 2,04 mol) Schwefelsäure (konz.) und 100 g (0,66 mol) Kalium-Acetylendicarbonat versetzt. Man läßt 4 bis 6 Tage bei Raumtemperatur stehen und schüttelt in dieser Zeit ab und zu den Kolbeninhalt. Die Lösung wird anschließend vom Salz abdekantiert. Das Salz wird mit 500 ml kaltem Wasser gewaschen. Man vereinigt die Lösungen und extrahiert sie fünfmal mit je 500 ml Ether. Die organische Phase wird mit 200 ml kaltem Wasser, mit 150 ml gesättigter Bicarbonatlösung und zum Schluß noch einmal mit kaltem Wasser gewaschen. Es wird über Calciumchlorid getrocknet. Nach der Destillation

des Ethers wird das Produkt (29) im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Sdp.: 95-98°C/19 Torr

Ausbeute: 70 g (0,493 mol); 75% d. Theorie

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3 , 80 MHz) $\delta/\text{ppm} = 3,8$ (s)

n_D^{25} : 1,4444 - 1,4452

V.1.8. 7-Oxanorborna-2,5-dien-2,3-dicarbonsäuredimethylester (30)

70 g (0,493 mol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (29) werden mit 70 g (1,029 mol) Furan versetzt und in 400 ml Toluol 15 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Wasserstrahlvakuum einrotiert. Man erhält 118 g einer bräunlichen Flüssigkeit, die noch Toluol enthält, aber ohne Reinigung weiter eingesetzt werden kann.

V.1.9. 7-Oxanorborn-2-en-2,3-dicarbonsäuredimethylester (31)

Das Diels-Alder-Rohprodukt (30) wird in 400 ml Essigester gelöst und mit 1,2 g Hydrierkatalysator (Pd/C, 10%) hydriert. Bei der sehr schnell ablaufenden Hydrierung werden 10,5 l Wasserstoff verbraucht. Man filtriert vom Katalysator ab und dampft das Lösungsmittel am Rotavapor ein. Das Rohprodukt (100 g) ist eine klare braune Flüssigkeit und kann ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet werden.

V.1.10. Furan-3,4-dicarbonsäuredimethylester (32)

100 g hydriertes Rohprodukt (31) werden unter starkem Rühren im Graphitbad auf 200°C aufgeheizt. Die anfangs starke Ethylenentwicklung läßt nach 2,5 Stunden nach. Die tiefschwarze Flüssigkeit wird bei 75°C (Badtemperatur) und 10^{-2} Torr kurzwegdestilliert. Man erhält weiße Kristalle.

Smp.: 44°C

Ausbeute: 54 g (0,294 mol); 60% d. Theorie bezogen auf
Acetylendicarbonsäuredimethylester (29)

¹H-NMR: (CCl₄/TMS, 60 MHz) δ /ppm = 7,83 (s, 2H)
3,81 (s, 6H)

V.1.11. 3,4-Di-(hydroxymethyl)-furan (33)

14,5 g Lithiumalanat werden unter Argon in 450 ml abs. Ether aufgenommen. Zu der stark gerührten Suspension tropft man innerhalb 3 Stunden 43 g (234,1 mmol) des oben hergestellten Diesters (32) in 300 ml abs. Ether. Nach Abklingen der Reaktionswärme wird noch 3 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Überschüssiges Lithiumalanat kann durch tropfenweise Zugabe einer gesättigten Natriumsulfatlösung zersetzt werden. Man filtriert vom Rückstand und extrahiert diesen mit Ether über Nacht im Soxhlet. Die vereinigten etherischen Lösungen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotavapor im Wasserstrahlvakuum einrotiert. Der Rückstand wird zur weiteren Reinigung kurzwegdestilliert (100°C Badtemperatur / 10^{-2} Torr) und kann dann so trotz zurückbleibender Verunreinigungen weiter eingesetzt werden.

Ausbeute: 30 g

$^1\text{H-NMR}$: (CCl_4 , 60 MHz) $\delta/\text{ppm} = 7,28$ (s, 2H)
 4,45 (s, breit, 4H)
 4,30 (s, breit, 2H)

V.1.12. 3,4-Di-(brommethyl)-furan (34)

30 g des hergestellten Diols (33) werden mit 12,75 ml Pyridin in 150 ml Chloroform gelöst, auf -15°C (Isopropanol/Trockeneis) abgekühlt und tropfenweise mit einer Lösung aus 48 g (177,1 mmol) Phosphortribromid in 90 ml Chloroform versetzt. Über Nacht wird bei Raumtemperatur nachgerührt. Dann gießt man die Lösung auf 500 ml Eiswasser. Man trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige mehrfach mit Ether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittelgemisch wird am Rotavapor im Wasserstrahlvakuum entfernt. Die zurückbleibende braune Substanz kann aus Pentan umkristallisiert werden. Man erhält dann weiße Kristalle, die dunkel und kalt aufbewahrt werden müssen.

Smp.: 45°C

Ausbeute: 27 g (106,3 mmol)

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3 , 80 MHz) $\delta/\text{ppm} = 7,30$ (s, 2H)
 4,45 (s, 4H)

V.1.13. 3-Oxa-7-thiabicyclo[3.3.0]octa-1,4-dien (35)²²⁾

33 g (137,5 mmol) Natriumsulfid-9-Hydrat werden in 800 ml Ethanol aufgenommen und bei Raumtemperatur innerhalb 2 Stun-

den portionsweise mit 27 g (106,3 mmol) Dibromid (34) versetzt. Nach einer weiteren Stunde filtriert man vom Rückstand ab und dampft die Lösung ein. Der Rückstand wird in 200 ml Wasser aufgeschlämmt und fünfmal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die Etherphase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum entfernt. Man nimmt den Rückstand in Pentan auf und erhält durch Eindampfen der klaren, farblosen Lösung weiße Kristalle.

Ausbeute: 7 g (55,6 mmol); 52,3% d. Theorie

¹H-NMR: (CCl₄/TMS, 60 MHz) δ/ppm = 7,02 (s, 2H)
3,81 (s, 4H)

V.1.14. 3-Oxa-7-thiabicyclo[3.3.0]octa-1,4-dien-
7-dioxid (28)

7 g (55,6 mmol) des Sulfids (35) werden in 150 ml Chloroform gelöst, mit 20 g Natriumhydrogencarbonat versetzt und auf 0°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wird eine Suspension von 41 g (262 mmol) m-Chlorperbenzoesäure in 300 ml Methylenchlorid zugetropft. Man hält diese Temperatur 6 Stunden bei und läßt über Nacht bei Raumtemperatur nachrühren.

Anschließend wäscht man einmal mit Natriumsulfit-, dreimal mit Bicarbonat- und einmal mit Kochsalzlösung (jeweils gesättigte Lösungen). Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittelgemisch im Wasserstrahlvakuum quantitativ entfernt. Der Rückstand wird aus Methylenchlorid umkristallisiert. Man erhält weiße Kristalle, die dunkel und kalt aufbewahrt werden müssen.

Smp.: 130°C

Ausbeute: 4,5 g (28,5 mmol); 51% d. Theorie

$^1\text{H-NMR}$: (CCl_4/TMS , 60 MHz) $\delta/\text{ppm} = 6,48$ (s, 2H)
 3,31 (s, 4H)

V.1.15. 3-Oxabicyclo[3.2.0]hepta-1,4-dien
(Furocyclobuten) (5)

V.1.15.1. Flash-Thermolyse von:
2,3-Dimethylen-7-oxanorbornan (20)

a. Das Edukt 20 wurde 'neat' in ein 50 cm langes, mit Quarzplittern, die mit Kalilauge desaktiviert worden waren, gefülltes, auf ca. 600°C aufgeheiztes und evakuiertes Quarzrohr ($<10^{-2}$ Torr) durch ein Septum eingespritzt.

Ergebnis: Polymere

b. Das Septum wurde gegen eine Überziehbrücke mit einem Kolben und einem darauf aufgesetzten Stickstoff-Ballon ausgetauscht. Das im Kolben vorgelegte Edukt wurde beim Anlegen von Vakuum mittels des Stickstoffs in die heiße Zone des Pyrolyse-Ofens getrieben.

Ergebnis: Umsatz von 20 <5%

c. Einspritzen einer 2-5%igen Lösung von 20 in Hexan bei
 660°C ($<10^{-2}$ Torr) 95 % Edukt

d. dito bei 700°C

anal. GC:	OV101 K70	100°C	
	Ret.zeit:	6.85 min	17%; Toluol
		10.34 min	25%; <u>21</u>
		12.02 min	47%; <u>20</u>

Toluol und Benzocyclobuten 21 wurden mittels Vergleichs-substanzen und NMR-spektroskopisch identifiziert.

V.1.15.2. Flash-Thermolyse von: 3-Oxa-7-thiabicyclo[3.3.0]-octa-1,4-dien-7-dioxid (28)

500 mg (3,16 mmol) des Sulfons 28 werden in so wenig wie möglich Aceton (p.a.) gelöst (4 - 5 ml) und durch einen Tropftrichter rasch in großen Mengen (500 μ l - 1 ml) in ein 50 cm langes, mit Quarzsplittern gefülltes, auf 540 - 560°C geheiztes und auf 10^{-2} Torr evakuiertes Thermolyse-Quarzrohr gegeben. Während des Pyrolyse-Vorganges muß nicht auf völligen Luftausschluß geachtet werden, da kleine Mengen an Sauerstoff das Quarzrohr nach jedem Probeschuß reinigen und so die Gesamtausbeute erhöhen. Allerdings muß danach neu evakuiert werden. Die mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle, die das Pyrolysat enthält, muß dagegen mit Argon belüftet werden. Das Thermolysat wird samt Lösungsmittel bei Raumtemperatur und 10^{-2} Torr umkondensiert. Durch GC-Trennung läßt sich eine farblose Flüssigkeit erhalten, die 'neat' nur auf Trockeneis handhabbar bzw. für längere Zeit haltbar ist.

anal. GC: OV101 K70 80°C
 Ret.zeit: 9,3 min.

präp. GC: Apiezon 1m, 20% auf Kieselgur
 Säule 75°C
 Injektor 140°C
 Detektor 150°C
 Ret.zeit: 5 min.

Ausbeute: durchschn. 90 mg (0,96 mmol); 30,3% d. Theorie

¹H-NMR: s. Abb. 2

¹³C-NMR: s. Abb. 4

V.1.16. Austesten des Hydrierkatalysators für 5

10 - 15 mg des jeweiligen Katalysators werden in 1 - 1,5 ml Isooctan unter Argon suspendiert. Man spült kurz mit Wasserstoff und hydriert den Katalysator 5 min vor.

Die Zugabe von 2 - 3 μ l der reinen Substanz 5 erfolgt durch ein Septum. Nach weiteren 5 min wird die Hydrierung unterbrochen und ihr Verlauf gaschromatographisch kontrolliert.

analyt. GC:	OV101 K70,	80°C
Ret.zeit:	5 - 7	min Isooctan
	9,50 min	Furocyclobuten
	8,80 min	Zwischenprodukt
	8,50 min	Reduktionsendprodukt

Verwendete Katalysatoren:

Pd/C schnelle und saubere Reduktion,
kein Auftreten von Nebenprodukten
nach 30 min vollständige Reduktion von 5

Pt/C langsamere, nicht einheitliche Reduktion
10,70 min
11,70 min } Nebenprodukte

Rh/C sehr langsame Reduktion, ebenfalls nicht
einheitlich:
13,60 min Nebenprodukt

Der für die Hydrierwärmebestimmung geeignete Katalysator ist somit Pd/C.

V.2. Darstellung von 1,2,5,6-Heptatetraen (6)

V.2.1. 1,5-Pentandioldiacetat (48)^{44a)}

Zu 150 g (1,44 mol) 1,5-Pentandiol werden bei 150°C innerhalb von 2 Stunden 306 g (3 mol) Essigsäureanhydrid zuge-
tropft. Nach weiteren 2,5 Stunden, in denen unter Rückfluß
nachgerührt wurde, werden zunächst Essigsäure und Wasser ab-
destilliert. Die Destillation des 1,5-Pentandioldiacetates
(48) erfolgt unter vermindertem Druck.

Sdp.: 56°C/14 Torr

Ausbeute: 257 g (1,37 mol); 95% d. Theorie

V.2.2. 1,4-Pentadien (44)^{44b)}

257 g (1,37 mol) 1,5-Pentandioldiacetat (48) werden unter
extrem schwachem Argondruck bei 590°C auf ein mit Quarz-
splittern gefülltes Quarzrohr (Länge: 90 cm, Durchmesser:
1,5 cm) aufgetropft. Die pyrolysierte Substanz wird zunächst
in einen mit einem Eisbad gekühlten Kolben transportiert;
dabei frieren Essigsäure und das als Zwischenprodukt entstan-
dene 1-Penten-5-acetat aus, während das entstandene Dien in
einer nachgeschalteten und mit Isopropanol/Trockeneis gekühl-
ten Falle aufgefangen wird. Nach Entfernen des Eisbades kann
Dien, das in Essigsäure und 1-Penten-5-acetat gelöst war,
ebenfalls in die Falle überkondensieren. Die Mischfraktion
aus Essigsäure und 1-Penten-5-acetat wird erneut pyrolysiert,
bis das Zwischenprodukt vollständig ins Dien überführt ist
und im 1. Kolben nur Essigsäure zurückbleibt (Kontrolle über
¹H-NMR).

Das nur geringfügig verunreinigte Dien (44) wird nach einer
Destillation über eine 25-cm-Vigreux-Kolonne rein erhalten.

Zu einer gerührten und mit Eiswasser gekühlten Lösung aus 34 g (0,5 mol) 1,4-Pentadien (44) , 4,03 g (0,01 mol) Phasentransferkatalysator Methyltriocetylammmoniumchlorid, 500 g (2 mol) Bromoform, 10 ml Ethanol und 200 ml Methylenchlorid werden vorsichtig 300 ml einer eiskalten und frisch bereiteten 50%-igen Natronlauge zugetropft. Es wird eine Stunde bei Raumtemperatur, dann zwei Tage bei 40°C und noch zwei Tage bei Raumtemperatur intensiv gerührt. Die anfangs orange gefärbte Lösung verdickt sich dabei, ändert mehrfach die Farbe und nimmt schließlich den für Phasentransferreaktionen typischen dünnflüssigen, braunen Zustand an. Das Methylenchlorid wird im Wasserstrahlvakuum einrotiert und der Rückstand in Pentan aufgenommen. Man wäscht die organische Phase mehrfach mit Wasser und trocknet über Magnesiumsulfat. Überschüssiges Bromoform wird im Hochvakuum abdestilliert. Der Rückstand wird über eine 1,5 m lange Chromatographiersäule, die mit Kieselgel der Korngröße 0,2 - 0,5 mm gefüllt ist, mit Pentan als Laufmittel aufgetrennt, wobei etwa 10 l Elutionsmittel in 500-ml-Fractionen aufgefangen werden. Die dunkelbraunen Zersetzungsprodukte verbleiben dabei im oberen Teil der Säule. Nach Überprüfung der einzelnen Fractionen mittels Dünnschichtchromatographie werden die Produktfractionen vereinigt und das Lösungsmittel am Rotavapor einge-

dampft. Man erhält 135 g eines gelben Öls, das durch Umkristallisation in Pentan gereinigt wird. Bei Raumtemperatur fällt zunächst nur ein Diastereomeres aus, das einen Schmelzpunkt von 71°C^{68}) besitzt. Das andere Diastereomere ist bei Raumtemperatur flüssig und kristallisiert erst im Tiefkühlschrank aus. Das Produkt wird in Form weißer Kristalle erhalten, deren Reinheit mittels HPLC überprüft werden kann.

Hexan als Laufmittel hat sich nicht bewährt, da man dann nur einen kleinen Teil der Tetrabromide rein erhält und die restlichen Fraktionen über Flash-Säulenchromatographie unter Ausbeuteverlusten (Zersetzung auf der Säule) aufgetrennt werden müssen.

Ausbeute: 105,1 g (255 mmol); 51% d. Theorie

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3 , 80 MHz) $\delta/\text{ppm} = 2,0 - 1,2$ (m)

MS (70 eV): u.a. $m/e = 412$ (0,2%, M^+), 333 u. 331 (0,25%),
251 (28%), 172 (25%), 91 (22%),
65 (100%), 39 (50%)

IR: u.a. 3070 (vw, C-H-Valenz, Cyclopropan),
2950, 2930 (w, C-H-Valenz), 1430 (s, C-H-Deformat.)
680 (vs, C-Br-Valenz)

V.2.4. Eliminierung des Tetrabromids 46 zum 1,2,5,6-Heptatetraen (6)

7,5 g (0,018 mol) Bis-(2,2-dibromcyclopropyl)methan (46) werden in 20 ml entgastem Ether (abs.) auf -70°C (Isopropanol/Trockeneis) abgekühlt. Die Zugabe von 20 ml (0,32 mol) einer 1,6 M Methyllithium-Lösung in Ether erfolgt langsam innerhalb einer Stunde, damit die Innentemperatur nicht zu

sehr ansteigt. Es wird zwei Stunden bei -70°C nachgerührt (Teflonblattrührer). Nach dem Auftauen läßt man noch 2 - 3 Stunden bei Raumtemperatur unter ganz leichtem Argonstrom rühren. Anschließend wird der Ether im Ölpumpenvakuum bei 20°C kurzwegdestilliert. Wegen des hohen Dampfdrucks des 1,2,5,6-Heptatetraens (6) wird dabei ca. 25% des entstandenen Allens mitgerissen. Man hat auf diese Weise eine relativ saubere und stark verdünnte Allen-Lösung erhalten, die mit MS 4A (frisch regeneriert) versetzt auf Trockeneis ohne Zersetzung gehalten werden kann. Vor der GC-Trennung muß sie stärker angereichert werden. Dafür wird die Apparatur, bestehend aus zwei Kolben, kleiner Vigreux-Kolonnen und Überziehbrücke, kräftig mit Argon gesättigt. Die Blase wird mit Eis, die Vorlage mit einem Kältebad aus Isopropanol/Trockeneis gekühlt. Man legt einmal kurz Wasserstrahlvakuum an und kondensiert soviel Lösungsmittel um, bis die Vorratslösung 1,5 bis 2%-ig an Allen ist (GC-Kontrolle).

Der Rückstand wird in 30 ml argonisiertem Pentan aufgenommen und über Nacht im Tiefkühlschrank aufbewahrt. Dann gibt man tropfenweise Wasser hinzu, bis die Pentanphase klar ist. Die organische Phase wird unter Argon abgetrennt, mit MS 4A getrocknet und über Trockeneis aufbewahrt. Diese Lösung braucht zur GC-Trennung nicht weiter konzentriert zu werden.

anal. GC:	OV101 K70, 50°C	bzw. OV101 K17, 70°C
	Ret.zeit 13 min	bzw. 2,69 min
präp. GC:	Fraktonitrit II 1m, 10% Varoport 30	
	Säule 35°C	
	Injektor 55°C	
	Detektor 60°C	
	Trärgas Helium, ca. 80 ml/min	
	Ret.zeit 3 - 5 min	

Das Allen (6) wird gleich in dem Lösungsmittel, das bei der jeweiligen Weiterverwendung gebraucht wird, aufgefangen und auf Trockeneis aufbewahrt.

¹H-NMR: s. Abb. 12, Tab. 6

V.2.5. Thermische und katalytische Umlagerung des 1,2,5,6-Heptatetraens (6)

V.2.5.1. Beschreibung der präparativen Thermolyse-Apparatur

Als Reaktionsgefäß der Thermolyse-Apparatur⁴⁸⁾ dient ein 20-l-Rundkolben aus Pyrex-Glas, der in einen Warmluftthermostaten mit einer Temperaturkonstanz von 0,5°C eingelassen ist. Durch ein Loch im Deckel des Thermostaten ist der Reaktionskolben über eine schmale Glasrohrleitung mit einem Vakuumsystem verbunden und kann mit einem Teflonhahn verschlossen werden. Das Totvolumen zwischen Hahn und Thermostat, in dem die Temperatur von der im Inneren des Kolbens verschieden ist, beträgt weniger als 0,1%. Die Temperatur wird über ein Thermoelement (Eisen-Konstantan, mit Hilfe geeichter Quecksilberthermometer gegen Eis/Wasser kalibriert) gemessen, dessen eines Ende durch ein Loch in der Außenwand des Thermostaten in eine bis zur Mitte des Reaktionskolbens reichende Tasche eingeführt werden konnte. Die Temperaturschwankung dort ist nicht größer als 0,02°C.

Angeschlossen an die Vakuumlinie sind zwei Systeme, bestehend aus je einem 1-l-Kolben mit einem Septum, einer angeschlossenen Überziehbrücke und einem Kühlfinger, über die die Eingabe und die Entnahme der Proben erfolgen.

Wenn das gesamte System evakuiert ist, werden alle Hähne geschlossen. Die Eingabe der Probe erfolgt in 150 - 200 µl Lösung durch das Septum in einen der Mischkolben. Die Hähne zwischen diesem Kolben und dem Thermolysekolben werden daraufhin geöffnet, so daß die Substanz vollständig verdampft. Mit Hilfe eines Föns wird die Substanz zu über 95% in die Thermolyse-Apparatur überführt. Der Hahn zwischen Thermolyse-Apparatur und Vakuumlinie wird geschlossen, das restliche System evakuiert.

Um nach einer bestimmten Pyrolysezeit die gesamte Substanz zu entnehmen, läßt man sie - bei geschlossenem Hahn zur Pumpe - in einen der beiden, auf -198°C gekühlten (fl. Stickstoff) 1-l-Kolben überströmen. Meist ist dieser Vorgang nach 3 Minu-

ten zu 90% abgeschlossen. Man schließt diesen Kolben von der Vakuumlinie ab und kondensiert die thermolysierte Substanz in den angeschlossenen Kühlfinger über.

V.2.5.2. Aufklärung der Struktur des Thermolyseproduktes
B (3,4-Dioxomethylen-1-cyclopenten) (49)

12 µl 1,2,5,6-Heptatetraen (6) werden wie unter V.2.4. beschrieben per GC isoliert und in 170 µl Pentan aufgenommen. Diese Lösung wird in die oben beschriebene, mit Hexamethyldisilazan desaktivierte präparative Thermolyse-Apparatur eingespritzt und 5¹/₂ Stunden bei 136°C thermolysiert.

Die thermolysierte Substanz wird innerhalb 10 Minuten in den 1-l-Kolben, anschließend innerhalb 30 Minuten in den Kühlfinger umkondensiert und mit Argon belüftet. Die erhaltene Lösung ist farblos.

anal. GC:	OV101 K70, 50°C	bzw.	OV101 K17, 70°C
	Ret.zeit 10,34 min	4,3% D	2,00 min
	13,99 min	95,7% B	2,51 min

präp. GC: DC 200 20%, 2 m, mit 500 µl Silyl-8 desakt.
 Um die katalytische Reaktion von B nach C vollständig zurückzudrängen, ist es erforderlich, die Probe zusätzlich zur Desaktivierung der Säule mit Triethylamin zu versetzen. Dabei erwies sich eine Mischung aus 100 µl Lösung und 150 µl Triethylamin als besonders günstig.

Säule:	75°C
Injektor:	60°C
Detektor:	70°C
Ret.zeit	5-7 min Triethylamin
	7,5 min 4-Exomethylen-hex-5-en-1-in
	10,5 min 3,4-Dioxomethylen-1-cyclopenten

¹H-NMR: s. Abb. 13 - 16

MS (70 eV): u.a. $m/e = 92$ (50%, M^+), 91 (100%), 65 (24%)

IR (Lösung): u.a. 2925 (m, C-H-Valenz), 2858 (w, C-H-Valenz),
1620, 1617 (w, C=C-Valenz)

V.2.5.3. Aufklärung der Strukturen der Thermolyseprodukte
C (52) und D (53)

25 μ l 1,2,5,6-Heptatetraen (5) werden wie unter V.2.4. beschrieben per GC abgetrennt und in 250 μ l Pentan aufgenommen. Diese Probe wird auf einer GC-Säule thermolysiert.

Thermolyserohr: 5m Chromosorb P

Säulentemp.: 275°C

Injektor: 140°C

Detektor: 130°C

Das kräftig gelb gefärbte Thermolysat wird in 200 μ l Pentan aufgefangen.

anal. GC:	OV101 K70, 50°C	bzw.	OV101 K17, 70°C
Ret.zeit	7,51 min	45,4% D	2,00 min
	8,48 min	54,6% C	2,26 min

Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Vergleich (siehe V.4.3.1.).

präp. GC:	DC 200	20% Chr. P	2m
Säule		63°C	
Injektor		130°C	
Detektor		123°C	
Ret.zeit	10,5 min	Cope-Produkt D	
	13,5 min	Katalyse-Produkt C	

Die getrennten Substanzen werden direkt in $CDCl_3$ aufgenommen. Die nachfolgend beschriebenen Spektren wurden mittels dieser Lösungen erhalten.

Spektroskopische Untersuchung von 4-Exomethylen-hex-5-en-1-in
(Cope-Produkt D) (53):

¹H-NMR: (CDCl₃, 80 MHz) δ/ppm = 6,45 (m, 1H)
5,5-5,0 (m, 4H)
3,1 (m, 2H)
1,13 (t, 1H)

MS (70 eV): u.a. m/e = 92 (8%, M⁺), 91 (100%), 65 (22%),
53 (24%), 39 (23%)

IR (Lösung): u.a. 3350 (s, $\text{C}\equiv\text{C-H-Valenz}$),
1600 (m, $\text{C}=\text{C-Valenz}$),
990 (m, $\text{C}=\text{C-H-Deformation}$)

Spektroskopische Untersuchung von α -Methylfulven (Katalyseprodukt C) (52):

¹H-NMR: (CDCl₃, 80 MHz) δ/ppm = 6,35 (m, 1H)
6,1-6,0 (m, 2H)
5,8-5,7 (m, 2H)
2,05 (md, 3H)

MS (70 eV): u.a. m/e = 92 (46%, M⁺), 91 (100%), 65 (26%),
40 (27%)

IR (Lösung): u.a. 2925 (s, C-H-Valenz),
2858 (m, C-H-Valenz),
1600 (m, C=C-Valenz),
1450 - 1000 (mehrere m)

V.3.2. Racemisches trans-6-Octen-1-in-3-ol (74)

Aus 8 g (0,33 mol) Magnesiumspänen und 29 ml (42 g; 0,387 mol) Ethylbromid wird in 300 ml abs. Tetrahydrofuran (über Kaliumhydroxid vorgetrocknet, über Lithiumalanat destilliert) ein Ethylgrignard hergestellt und auf einer Temperatur von 40–50°C gehalten.

In einer weiteren Apparatur werden 400 ml abs. Tetrahydrofuran 10 Minuten mit einem starken Strom an Acetylen (Vorreinigung und Trocknung: 1. konz. Schwefelsäure, 2. wasserfreies Dinatriumcarbonat) gesättigt⁶⁹). Der vorher hergestellte warme Ethylgrignard wird unter Argon in einen Tropftrichter umgefüllt, mit weiteren 50 ml Tetrahydrofuran verdünnt und innerhalb 2,25 Stunden im starken Acetylen-Gegenstrom zugetropft. Da unter diesen Bedingungen Lösungsmittel verdampft, ist es möglicherweise notwendig, nach der Hälfte der Reaktionszeit noch einmal 80 bis 100 ml Tetrahydrofuran nachzufüllen, damit die Lösung klar bleibt und die Einleitungsfritte nicht gewechselt zu werden braucht.

Nach beendeter Zugabe wird die Lösung bei kleinem Acetylenstrom nachgerührt und dabei auf 30°C erwärmt. Man tropft die in V.3.1. erhaltene Mischung aus trans-4-Hexenal und Butenol (20,34 g) bei 40°C innerhalb 30 Minuten zum Acetylenmagnesiumbromid zu, erwärmt dann langsam auf die Siedetemperatur und kocht die Lösung zwei Stunden. Über Nacht wird die Reaktionsmischung im Tiefkühlschrank aufbewahrt.

Die Hydrolyse erfolgt unter kräftigem Rühren mit Ammoniumchloridlösung, der etwas verdünnte Salzsäure zugesetzt wurde, um alle Niederschläge aufzulösen. Die Temperatur sollte dabei 4 bis 6°C nicht übersteigen. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige mehrfach mit 150 bis 200 ml Hexan ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser neutral gewaschen und mit gesättigter Natriumchloridlösung entsalzt. Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittelgemisch wird bei 30°C im Wasserstrahlvakuum einrotiert. Die zurückbleibende gelbe Flüssigkeit wird durch fraktionierte Kurzwegdestillation bei Temperaturen zwischen 20 und 47°C und einem Druck von 0,1 Torr vorgereinigt. Die

Umkondensation des reinen Alkohols (74) erfolgt bei Badtemperaturen bis 100°C und einem Druck von 0,02 bis 0,07 Torr.

Ausbeute: 19 g (153,2 mmol) ; 84% d. Theorie bezogen auf Aldehyd (80) bzw.
44% d. Theorie bezogen auf 1-Buten-3-ol

¹H-NMR: s. Abb. 27, Tab. 12

MS (70 eV): u.a. m/e = 123 (3,5%, M⁺-1), 109 (14%), 91 (68%)
55 (49%), 41 (100%)

IR (Film): u.a. 3400 (s, O-H-Valenz), 3300 (vs, C≡C-H-Val.)
2960 (s, C-H-Valenz), 2105 (vw, C≡C-Val.),
1620 (w, C=C-Valenz), 1060 (s, C-O-Val.),
970 (s, trans-C=C-Deformation)

V.3.3. Veresterung des racemischen trans-6-Octen-1-in-3-ol (74)

V.3.3.1. Propargylacetat (75)

2,5 g (20,2 mmol) Propargylalkohol (74) werden mit 4,5 g (44,1 mmol) Acetanhydrid in 100 ml Pyridin 60 Stunden unter leichtem Rückfluß (Badtemperatur: 80-90°C) erhitzt. Man schüttet die Reaktionsmischung auf 300 ml Eis/Bicarbonat, nimmt in 200 ml Ether auf, extrahiert die wäßrige Phase mit Ether, wäscht die vereinigten organischen Phasen nacheinander mit Ammoniumchlorid- und Natriumchloridlösungen und trocknet über Magnesiumsulfat.

Das Lösungsmittel wird bei niedrigen Temperaturen (40°C) im Wasserstrahlvakuum einrotiert. Anschließende Kurzweg-

destillation bei 50°C (Badtemperatur) und 10^{-2} Torr ergibt als Produkt eine klare farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 3 g (18,1 mmol) ; 89,5% d. Theorie

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 28, Tab. 13

MS (70eV): u.a. m/e = 124 (12%), 91 (94%), 43(100%)
 M^+ -Peak fehlt

IR (Film): u.a. 3300 (m, $\text{C}\equiv\text{C-H}$ -Valenz), 2940 (m, C-H-Valenz),
 2120 (vw, $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenz), 1740 (vs, C=O -Valenz),
 1235 (vs, C=O -Valenz), 970 (s, trans- C=C -
 Deformation)

V.3.3.2. Propargylbenzoat (76)

3 g (24,2 mmol) Propargylalkohol (74) werden in 80 ml abs. Ether bei Temperaturen $<-10^\circ\text{C}$ mit Argon gesättigt. Danach werden 15,2 ml (24,3 mmol) einer 1,6 M Butyllithiumlösung in Hexan zugetropft. Nach 20 Minuten gibt man 3,5 g (24,9 mmol) frisch destilliertes Benzoylchlorid in 10 ml abs. Ether schnell zu. Dabei tritt eine deutliche Trübung durch entstandenes Lithiumchlorid ein. Man nimmt das Kältebad weg und läßt 1,5 bis 2 Stunden bei Raumtemperatur nachrühren. Die Aufarbeitung erfolgt streng unter Argon. Dafür wird die Suspension auf eine Mischung aus 80 ml gesättigter Natriumchlorid- und 20 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung geschüttet. Die wäßrige Phase wird mit 100 ml Ether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und ohne äußere Heizung einrotiert. Es bleibt ein trübes gelbes Öl zurück.

Weitere Reinigungsversuche (1. Flash, 2. Kurzwegdestillation bei 150-190°C Badtemperatur und 10^{-3} Torr) sind mit hohen Ausbeuteverlusten verbunden.

Rohausbeute: 5,45 g (23,9 mmol) ; 98,8% d. Theorie

¹H-NMR: (CDCl₃, 80 MHz) δ/ppm = 8 (m, 2H)
7,5 (m, 3H)
5,6 (dt, 1H)
5,45 (m, 2H)
2,5 (d, 1H)
2,3-1,8 (m, 4H)
1,6 (m, 3H)

MS (70eV): u.a. m/e = 226 (0,4%, M⁺-2), 123 (4%), 105 (100%),
91 (38%), 77 (36%)

IR (Film): u.a. 3300 (m, C≡C-H-Valenz),
3060-3020 (w, arom. C-H-Valenz),
2940 (m, C-H-Valenz), 2120 (vw, C≡C-Valenz),
1725 (vs, C=O-Valenz)
1600-1585 (m, arom. C-C-Valenz)

V.3.4. Racemisches trans-2,3,7-Nonatrien (trans-16)

Die gesamte Reaktion muß streng unter Argon durchgeführt werden.

Alle Lösungsmittel, auch das zur Hydrolyse benötigte Wasser müssen entgast und argonisiert werden.

600 mg (3,15 mmol) Kupfer(I)-iodid werden in ca. 40 ml abs. Ether suspendiert und auf 0°C abgekühlt. Zu dieser Suspension werden 4 ml (6,3 mmol) einer 1,6 M Methyllithiumlösung in Ether langsam zugetropft, so daß sich der zuerst gebildete gelbe Kupferkomplex $(\text{CH}_3)_n\text{Cu}$ gerade wieder zu einer fast farblosen Flüssigkeit auflöst. Anschließend tropft man 720 mg (3,15 mmol) Propargylbenzoat (76) in 60 ml Ether zum Lithiumdimethylcuprat $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$ zu. Bereits nach wenigen ml setzt ein intensiver Farbwechsel ein. Man rührt 4 Stunden bei 0°C, läßt auftauen und rührt noch 1 Stunde bei Raumtemperatur nach. Das Reaktionsgemisch wird auf eine eiskalte Lösung, die aus 80 ml gesättigter Natriumchloridlösung, 20 ml gesättigter

Ammoniumchloridlösung und einer Spatelspitze Thiosulfat besteht, gegossen. Nach dem Abtrennen der organischen Phase wird die wäßrige zweimal mit 80 ml Ether extrahiert. Die gesammelten Etherphasen werden mit Wasser neutral gewaschen und die Nacht über im Tiefkühlschrank mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird ohne äußere Heizung einrotiert; das Abtrennen von restlichen Kupfersalzen erfolgt durch Mikrodestillation bei 30 bis 40°C (je nach Güte des Vakuums).

Ausbeute: 65 mg (0,533 mmol) ; 16,9% d. Theorie

analyt. GC:	OV101 K70	100°C	
	Injekt.	110°C	
	Detekt.	110°C	
	Ret.zeit:	11.11 min	trans- <u>16</u>

präp. GC:	2m Squalan	85°C	
	Injekt.	120°C	
	Detekt.	110°C	
	Ret.zeit:	12 - 15 min	trans- <u>16</u>

V.3.5. Versuch der Enantiomeren-Trennung der Propargylester (75) und (76) durch Low-Bar-Flüssigkeitschromatographie an Triacetylcellulose

V.3.5.1. Analytische Trennung von Propargylbenzoat (76)

3 µl des Benzoats (76) in 10 µl Ethanol (96%-ig; destilliert) werden auf eine analytische Low-Bar-Säule (CEL-AC-40XF) gegeben, durch die bei ca. 1,2 bar ein Strom von 0,2 ml/min Ethanol fließt. Die Detektion erfolgt mit einem angeschlossenen UV-Detektor (Altex, 254 nm) und einem nachgeschalteten Polarimeter (Perkin Elmer 241), durch dessen Meßküvette das

Eluat strömt. Es werden drei UV-aktive Substanzen angezeigt, von denen aber nur die ersten beiden einen von 0 verschiedenen Drehwert anzeigen:

Ret.zeit	$\alpha_{\max}$
17 min	- .305
18,5 min	+ .203

Das Signal des (+)-Isomeren ist breiter als das des (-)-Isomeren und wird zudem durch starke Schwingungen zwischen (+) und (-) überlagert. Diese Schwingungen gehören zu der 3. UV-aktiven Substanz, bei der es sich vermutlich um ein Zersetzungsprodukt des Benzoats handelt.

V.3.5.2. Analytische Trennung von Propargylacetat (75)

20 l einer knapp 50%-igen Lösung des Acetats (75) in abs. Ethanol werden auf zwei hintereinandergeschaltete analytische Low-Bar-Säulen (s.o.) aufgetragen. Der Durchfluß des Eluats beträgt 0,3 ml/min. Zur Detektion wird nur das Polarimeter benutzt. Es werden zwei Signale angezeigt.

Ret.zeit	$\alpha_{\max}$
17,5-18,5 min	- .468
18,5-21 min	+ .228

Wieder wird das Signal des (+)-Isomeren durch Schwingungen beeinträchtigt, aber nicht wie beim Benzoat vollständig überlappt.

V.3.5.3. Präparativer Trennversuch von Propargylacetat (75)

Von einer 50%-igen Lösung des Acetats (75) in abs. Ethanol werden achtmal je 50 μ l auf eine semipräparative Säule gegeben. Bei einem Durchfluß von 0,6 ml/min liegt das Maximum des (-)-Isomeren bei 24 min, das des (+)-Isomeren bei 25,5 min.

Die Isomeren werden jeweils in zwei Fraktionen (Anstieg bis zum Max. und Abfall bis zur Nulllinie) aufgefangen und gesammelt. Bei der Konzentrierung der einzelnen Fraktionen im Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur entstehen in großen Mengen Polymere. Zur Prüfung der Reinheit werden die Fraktionen noch einmal auf die Säule gegeben.

Fraktion I	(0 bis (-)-Max)	enantiomerenrein, aber sehr geringe Ausbeute
Fraktion II	((-)-Max bis 0)	Anreicherung des (-)-Enantiomeren
Fraktion III	(0 bis (+)-Max)	keine signifikante Anreicherung des (+)-Enantiomeren
Fraktion IV	((+)-Max bis 0)	Anreicherung des (+)-, aber rel. hoher Anteil an (-)-Enantiomeren

Die nicht vollständige Trennung der Enantiomeren führt vermutlich zu einer Überlastung der Säule und damit zu den Schwingungen im Bereich des (+)-Enantiomeren.

V.3.6. Oxidation des trans-6-Octen-1-in-3-ol (74) zum trans-6-Octen-1-in-3-on (81)

V.3.6.1. Oxidationsmittel: Braunstein

Die Darstellung des frischen, aktivierten Mangandioxids erfolgte nach einer Methode von Sondheimer⁶⁰).

330 mg (2,58 mmol) des Propargylalkohols (74) werden in 40 ml Ether mit 5,5 g Mangandioxid 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration, Einengung des Lösungsmittels und Kurzwegdestillation wurden laut NMR (s.u.) nur 32% Keton erhalten.

V.3.6.2. Jones-Oxidation⁶¹⁾

Unter Argon werden 4,7 g (37,9 mmol) Propargylalkohol (74) in 10,15 ml Aceton im Eisbad gekühlt. Zu dieser Lösung werden innerhalb 40 Minuten eine Lösung aus 3,5 g Chromtrioxid in 10,15 ml Wasser und 2,95 ml Schwefelsäure (konz.) zugetropft. Man läßt eine Stunde nachrühren. Ist die Farbe der Lösung nach dieser Zeit wieder dunkelgrün, so gibt man noch etwas Jones-Reagenz hinzu. Behält die Lösung eine gelbgrüne Farbe, so nimmt man die Reaktionsmischung in Wasser auf, so daß das Gesamtvolumen 100 ml beträgt. Die wäßrige Phase wird dreimal mit Ether extrahiert; die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wird einrotiert. Durch fraktionierte Kurzwegdestillation erhält man bei 30°C (Badtemperatur) und 10^{-2} Torr reines Keton, während die zweite Fraktion (bis 80°C und 10^{-2} Torr) aus einem 1:1-Gemisch aus Propargylalkohol und Propargylketon besteht. Dieses Gemisch kann wieder eingesetzt werden.

Ausbeute: 3,01 g (24,64 mmol); 65% d. Theorie

¹H-NMR: s. Abb. 31, Tab. 11

IR (Film): u.a. 3260 (m, C≡C-H-Valenz), 2920 (m, C-H-Valenz),
2095 (s, C≡C-Valenz), 1680 (vs, C=O-Valenz),
965 (m, trans-C=C-Deformation)

MS (70eV): u.a. m/e = 122 (4%, M⁺), 121 (16%), 107 (64%),
94 (35%), 79 (54%), 69 (23%),
55 (33%), 53 (58%), 41 (100%)

V.3.7. Versuch der chiralen Reduktion des Ketons (81) nach der Methode von Vigneron⁵⁹⁾

Die Reaktion muß streng unter Argon durchgeführt werden. Zu 0,455 g (12 mmol) Lithiumalanat in 15 ml abs. Ether gibt man innerhalb von 12 min. portionsweise eine Lösung aus 2,15 g (12 mmol) (-)-N-Methylephedrin in 60 ml abs. Ether. Nach 30 Minuten erfolgt die portionsweise Zugabe von 2,93 g (24 mmol) 3,5-Dimethylphenol in 20 ml Ether. Die Zutropfzeit sollte so bemessen sein, daß die Gasentwicklung nicht zu stark ist. Es wird zwei Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Danach kühlt man auf -15 bis -20°C (Innentemperatur) ab. Die Zugabe von 0,366 g (3 mmol) Propargylketon (81) erfolgt in 5 ml Ether. Ein Farbwechsel zeigt die Reaktion des chiralen Komplexes mit dem Keton an. Nach spätestens 20 Minuten muß hydrolysiert werden, da sonst die Gefahr besteht, daß die Dreifachbindung ebenfalls hydriert wird und ein allylischer Alkohol entsteht ^{59b)}. Die Hydrolyse der eisgekühlten Reaktionsmischung ⁷⁰⁾ erfolgt durch tropfenweise Zugabe von 0,5 ml Wasser,
0,5 ml 15%-ige Natronlauge,
1,5 ml Wasser.

Es wird vom Rückstand abfiltriert und mit viel Ether nachgespült. Die organische Phase wird zweimal mit je 45 ml 2N Salzsäure und dreimal mit je 45 ml 2N Natronlauge kräftig geschüttelt und bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen. Der Ether wird am Rotavapor eingengt. Es bleibt ein gelbes Öl zurück. Durch Kurzwegdestillation sind Propargylalkohol (74) und Reste von 3,5-Dimethylphenol nicht voneinander zu trennen. Durch stärkeres Ausschütteln mit Natronlauge erhält man zwar den reinen Alkohol, doch sinkt dann die Ausbeute.

Rohausbeute: 225 mg (1,81 mmol); 60,3% d. Theorie bezogen auf Keton (81) bzw.
39,2% d. Theorie bezogen auf rac. Alkohol (74)

Ammoniaklösung alkalisch gemacht und dreimal mit Ammoniak ausgeschüttelt. Daraufhin wird die alkalische Phase mit einigen Tropfen konz. Salzsäure angesäuert. Dabei fällt der Halbester aus. Man nimmt diesen in Chloroform auf und extrahiert die wäßrige Phase ebenfalls mit Chloroform. Die organische Phase wird mit gesättigten Natriumchlorid- und Ammoniumchloridlösungen gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotavapor im Wasserstrahlvakuum bis zur Trockene eingengt. Die Zugabe von (S)-(-)-1-Phenylethylamin erfolgt analog zu V.3.8.2.

Smp.: 125 - 125,5°C

Ausbeute: 18,2 g (46,3 mmol) S,S-Salz

18,0 g (45,8 mmol) R,R-Salz

Gesamtausbeute: 36,2 g (92,1 mmol); 57% d. Theorie ausg.
von 20 g (161,3 mmol) rac. Alkohol (74)

V.3.8.4. Isolierung des reinen (R)-6-Octen-1-in-3-ol (R-74)

900 mg (2,29 mmol) des nach V.3.8.2. hergestellten R,R-Salzes werden in 10 ml 1N Salzsäure aufgenommen, wobei der Halbester als schleimige Masse anfällt. Dieser wird mit Methylenchlorid mehrfach extrahiert, mit Natriumchlorid- und Ammoniumchloridlösungen gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum einrotiert. Man erhält 760 mg Halbester (100%), der in 50 ml 1N Natronlauge aufgenommen wird. Nach leichtem Umschütteln setzt eine spontane Trübung ein. Man läßt die Mischung über Nacht ruhig bei Raumtemperatur stehen. Das entstandene Öl wird in Ether aufgenommen, wie üblich mit Salzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach der Destillation des Lösungsmittels wird der (R)-Propargylalkohol (R-74) bei 70°C (Badtemperatur) im Ölpumpenvakuum kurzwegdestilliert.

Ausbeute: 245,6 mg (1,98 mmol); 86,5% d. Theorie

Dichte: $\rho = 0,9446 \text{ g/ml}$

$^1\text{H-NMR}$: s.o.

V.3.9. Opti-Shift-NMR-Versuche mit $\text{Eu}(\text{TFC})_3$

V.3.9.1. Shift-Versuch mit rac. Propargylalkohol (74)

Man stellt in 500 μl entgastem CDCl_3 eine Lösung von 94,5 mg (0,1057 mmol) $\text{Eu}(\text{TFC})_3$ her. Dann mischt man eine Lösung von 20 μl (0,1524 mmol) des Propargylalkohols (74) in ebenfalls entgastem CDCl_3 mit 425 μl der hergestellten Shift-Reagenzlösung (Alkohol : Shift-Reagenz = 1 : 0,59).

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 32, Tab. 12

V.3.9.2. Shift-Versuch mit rac. Propargylacetat (75)

Wie oben wird eine Lösung von 94,5 mg $\text{Eu}(\text{TFC})_3$ in 500 μl CDCl_3 hergestellt. Man vermischt eine Lösung, die aus 16 mg (0,1 mmol) Propargylacetat (75) und 300 μl der hergestellten Shift-Reagenzlösung besteht.

(Acetat : Shift-Reagenz = 1 : 0,64)

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 33, Tab. 13

V.3.9.3. Darstellung des optisch aktiven (R)-(+)-Propargylacetats (R-75)

220 mg (R)-Propargylalkohol (R-74) werden in 12 ml Pyridin mit 0,52 ml Acetanhydrid 60 Stunden bei 80 - 90°C (Badtempe-

ratur) unter leichtem Rückfluß erhitzt und wie unter V.3.3.1. beschrieben aufgearbeitet.

V.3.9.4. Shift-Versuch mit (R)-(+)-Propargylacetat (R-75)

Die Einwaage von (R)-(+)-Propargylacetat (R-75) und Shift-Reagenz erfolgt wie oben. (Acetat : Shift-Reagenz = 1 : 0,58)

¹H-NMR: s. Abb. 34, Tab. 13

V.3.10. 1,2,5,6-Tetrabromhexan (69)

40 g (0,49 mol) 1,5-Hexadien werden in 200 - 250 ml Ether gelöst. Die Zugabe von 156,8 g bzw. 50,42 ml (0,98 mol) Brom erfolgt unter Eis-Kochsalz-Kühlung des Reaktionskolbens. Nach einer Nachrührzeit von einer Stunde wird der Ether am Rotavapor im Wasserstrahlvakuum entfernt. Der feste Rückstand wird an der Vakuumpumpe weiter gereinigt. 1,2,5,6-Tetrabromhexan entsteht als weißes, bei Überschuß an Brom leicht gelb gefärbtes Produkt in praktisch quantitativer

Ausbeute: 195 g

Smp.: 53 - 54°C

¹H-NMR: (TMS, 60 MHz) δ /ppm = 2,2 (m, sehr breit, 4 H)
3,9 (m, sehr breit, 6 H)

V.3.11. 2,6-Octadiin (71)

Zu einer gerührten Suspension aus 0,4 g fein gemahlenem Eisennitrat-9-hydrat in 1 l flüssigem Ammoniak wird bei -78°C

(Kältebad: Isopropanol/Trockeneis) 1 g Natrium gegeben. Wenn sich die Lösung nicht augenblicklich dunkelbraungelb färbt, leitet man solange Luft ein, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Portionsweise werden weitere 0,55 g Eisennitrat und anschließend 63,5 g (2,8 mol) Natrium in kleinen, blanken Stücken zugegeben. Es wird solange nachgerührt, bis die möglicherweise aufgetretene blaue Farbe der Lösung vollständig der graubraunen bis gelbbraunen Farbe des Natriumamids gewichen ist.

Innerhalb einer Stunde wird eine Lösung von 159 g (0,396 mol) 1,2,5,6-Tetrabromhexan (69) in 350 ml abs. Ether zugetropft. Zum vollständigen Umsatz wird weitere zwei Stunden in der Kälte nachgerührt. Das entstandene Dinatriumsalz des 1,5-Hexadiins wird nicht isoliert, sondern in Lösung mit 170,4 g (1,2 mol) Methyljodid in 350 ml abs. Ether versetzt. Nach der Zugabe eines Ammoniumsalzes (Chlorid oder Nitrat) läßt man den Ammoniak verdampfen, wobei ein dunkler Feststoff zurückbleibt, der bei -10°C mit 250 ml kaltem Ether verdünnt und vorsichtig mit 300 ml Eiswasser hydrolysiert wird. Die etherische Phase wird abgetrennt und die wäßrige dreimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 5%-iger Schwefelsäure angesäuert, danach mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, bis das Waschwasser alkalisch reagiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und über eine 15 cm Füllkörperkolonne mit angeschlossener Zincke-Apparatur im leichten Wasserstrahlvakuum vom Lösungsmittel befreit. Anschließend heizt man langsam auf und destilliert im vollen Wasserstrahlvakuum das Produkt 2,6-Octadiin, das teilweise schon am Kühlfinger gefriert.

Sdp.: $52^{\circ}\text{C}/12$ Torr

Ausbeute: 25,6 g (0,242 mol); 61,1% d. Theorie

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3 , 80 MHz) $\delta/\text{ppm} = 1,6$ (ms, 6 H)
2,1 (m, 4 H)

V.3.12. cis,cis-2,6-Octadien (13)

2,6 g (0,025 mol) Octadiin (71) werden in 100 ml Cyclohexan gelöst, mit einer großen Spatelspitze Lindlar-Katalysator (Fluka) versetzt und langsam hydriert (ca. 100 ml H₂/Stunde). Die Temperatur der Lösung darf dabei Raumtemperatur nicht übersteigen. Nach jeweils 60 Minuten wird die Hydrierung unterbrochen. Man kontrolliert die Selektivität der Reaktion mittels GC, versetzt die Reaktionsmischung erneut mit Katalysator und startet die Hydrierung wieder. Der Endverbrauch an Wasserstoff beträgt ca. 810 ml.

Man erhält das gewünschte cis,cis-2,6-Octadien in einem Gemisch mit einer Selektivität von 86,1%.

Die Lösung wird vom Katalysator abfiltriert und die Lösungsmittelmenge durch Destillation über eine Vigreux-Kolonnen auf 40 - 50 ml eingeengt.

Die Auftrennung des Octadien-Isomerengemisches erfolgt gaschromatographisch.

analyt. GC: OV101 K70, 100°C

Ret.zeit:	6.73 min trans,trans-(<u>13</u>)	3,2%
	6.95 min cis,trans-(<u>13</u>)	9,7%
	7.16 min cis,cis-(<u>13</u>)	79,8%
	8.10 min trans-Octen-in	0,4%
	8.39 min cis-Octen-in	6,3%
	10.01 min 2,6-Octadiin (<u>71</u>)	0,6%

präp. GC: PTMCHE 5%, 4 m, 75 - 80°C

Injek. 130°C

Detek. 155°C

Ret.zeit:	6 - 7 min trans,trans-(<u>13</u>)
	8 - 9 min trans,cis-(<u>13</u>)
	9 -12 min cis,cis-(<u>13</u>)
	19 -22 min Octen-ine
	37 -42 min Octadiin (<u>71</u>)

¹H-NMR: s. Abb. 35, Tab. 14

V.3.13. 1,1-Dibrom-2-methyl-3-(cis-3-pentenyl)-
cyclopropan (cis-72)

Zu einer unter Argon hergestellten Suspension aus ca. 1,4 g (12,7 mmol) eines 2,6-Octadien-Gemisches (GC-Analyse: 3,5% t,t-13/10,4% t,c-13/86,1% c,c-13) in einer Lösung aus 6 ml Cyclohexan und 6 ml Pentan sowie 1,7 g (15,2 mmol) Kalium-tert.-Butanolat erfolgt innerhalb einer Stunde die Zugabe von 3,4 g (1,2 ml; 13,4 mmol) Bromoform in 2 ml Pentan bei -30°C. Nach einer weiteren Stunde läßt man auftauen und rührt über Nacht bei Raumtemperatur nach. Es wird bei 0°C hydrolysiert und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird dreimal mit je 10 bis 20 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 10 bis 15 ml Wasser, dreimal mit je 10 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung und wiederum zweimal mit je 10 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotavapor eingeengt. Das Produkt wird durch eine unvollständige Kurzwegdestillation (beim Auftritt von Zersetzungsprodukten erfolgt sofortiger Abbruch) im Wasserbad (70-80°C) und bei vermindertem Druck (10^{-2} Torr) gereinigt.

Ausbeute: 1,84 g (6,52 mmol); 51% d. Theorie

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3 , 80 MHz) $\delta/\text{ppm} =$ 1,15 (d, 3H)
 1,45 (m, 2H)
 1,65 (m,m, 2 + 3H)
 2,2 (m, 2H)
 5,45 (m, 2H)

MS (70 eV): u.a. m/e = 281 (1,1%, M^+-1), 121 (17%), 83 (22%),
 67 (44%), 55 (100%, C_4H_7)

vgl. spektroskopische Daten für das trans-Cyclopropan-Derivat¹⁶⁾

V.3.14. Racemisches cis-2,3,7-Nonatrien (cis-16)

192 mg (0,681 mmol) des Dibromcarbenadduktes (cis-72) in 5 ml abs. Ether werden unter Argonschutz innerhalb 20 Minuten bei -45 bis -27°C mit 0,6 ml (0,792 mmol) einer 1,32 M etherischen Methyllithiumlösung umgesetzt. Nach einstündigem Rühren in diesem Temperaturbereich wird bei -30°C vorsichtig hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige zweimal mit je 5 ml Ether extrahiert; die vereinigten Etherextrakte werden noch zweimal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wird über eine Vigreuxkolonne abdestilliert, der Rückstand kurzwegdestilliert.

Rohausbeute: 90 mg

Roh-NMR: 65-70% Umsatz,
30-35% (cis-72)
kein Hinweis auf Spiro-Verbindung

analyt. GC:	OV101 K70	100°C
	Injekt.	110°C
	Detekt.	110°C
	Ret.zeit:	11.37 min cis- <u>16</u>
	(Vergleich:	11.11 min trans- <u>16</u>

präp GC: s. rac. trans-16

¹H-NMR: s. Abb. 37, Tab. 15

MS: s.o.

V.3.15. Versuche, Spiro-Produkte (73) darzustellen

V.3.15.1. Edukt: trans,trans-2,6-Octadien

500 mg (4,6 mmol) trans,trans-2,6-Octadien - hergestellt durch Reduktion von 2,6-Octadiin mit Natrium in flüssigem Ammoniak - werden nach der oben beschriebenen Prozedur mit Bromoform und Kalium-tert.-Butanolat zum trans-Dibromcarbenaddukt und anschließend mit Methyllithium umgesetzt. Es entstehen zwei Produkte, deren spektroskopische Eigenschaften mit denen des trans-2,3,7-Nonatriens und des 5,7-Dimethyltricyclo[4.1.0.0^{4,6}]heptans in Einklang stehen¹⁶⁾.

analyt. GC:	OV101 K70	100°C	
	Retent.zeit	8.94 min	Spiro
		11.40 min	trans-Allen

V.3.15.2. Edukt: 2,6-Octadien-Gemisch

1,4 g (12,7 mmol) eines 2,6-Octadien-Gemisches (29,7% t,t-13 / 41,5% t,c-13 / 28,8% c,c-13) - dargestellt durch unselektive Hydrierung von 2,6-Octadiin (71) ohne Temperaturkontrolle - werden wie oben in die Dibromcarbenaddukte überführt und anschließend mit Methyllithium umgesetzt. Es werden zwei Produktgruppen erhalten.

analyt. GC:	OV101 K70	100°C	
	Ret.zeit:	8.92- 9.72 min	20,6% Spiro-,
		11.40-11.64 min	79,4% Allen-
			Isomere

V.4. Gasphasenkinetiken

V.4.1. Allgemeine Versuchsbeschreibungen

Die kinetischen Messungen wurden in dem in der Literatur³³⁾ beschriebenen statischen System durchgeführt. Die Apparatur ähnelt dem unter V.2.5.2. beschriebenen System. Allerdings ist die Temperaturkonstanz besser als $0,1^{\circ}\text{C}$, und eine direkte Probenentnahme aus dem Reaktionsgefäß (20-l-Pyrex-Glaskolben) ist nur zur nachfolgenden gaschromatographischen Analyse des Thermolysegemisches möglich. Definierte Reaktionsgemische können in einer Mischapparatur nach Scholz⁶⁾ hergestellt werden. Diese ist mit Silikonheizband umwickelt und kann thermostatisiert werden (ca. 60°C).

Vor der Herstellung der Reaktionsmischungen wird die Mischapparatur mit SF_6 , das durch eine Oxisorb-Patrone (Messer-Griesheim) von Restsauerstoff befreit ist, gespült. Sodann evakuiert man mittels einer Öldiffusionspumpe das gesamte System (10^{-3} bis 10^{-4} Torr). Darauf wird die Mischapparatur von Pumpe und Reaktor isoliert. Standard und Substanz werden in $250\ \mu\text{l}$ einer etwa 2%-igen Lösung konventionell durch ein Septum injiziert. Sauerstoff bzw. synthetische Luft und das von Restsauerstoff befreite SF_6 können durch separate Zuleitungen zugemischt werden. Die Partialdrücke der Komponenten werden an einem 10 Torr - bzw. 1000 Torr - Baratron nach dem jeweiligen Zufügen abgelesen. Die fertiggestellte Reaktionsmischung läßt man in den Reaktionskolben expandieren. Der Gesamtdruck wird erneut abgelesen, wenn die minimale Temperatur im Reaktionskolben erreicht ist.

V.4.2. Kinetik der Thermolyse von Furocyclobuten (5)

V.4.2.1. Thermolyse mit hohem Überschuß Sauerstoff

Je Meßlauf wurden ca. 250 μl einer 2%-igen Lösung von Furocyclobuten in Pentan sowie mit Toluol als inneren Standard direkt in den Reaktionskolben injiziert. Anschließend wurde der Kolben mit Raumluft auf ca. 500 Torr aufgefüllt. In regelmäßigen Abständen wurden Proben gezogen und per GC (Bedingungen: s. V.4.1.) analysiert. Es wurde nur die Abnahme des Eduktes verfolgt.

In Vergleichsversuchen mit SF_6 wurde bei verschiedenen Mischungsverhältnissen (100 Torr Luft / 150 Torr SF_6 bis 30 Torr Luft / 120 Torr SF_6) jeweils der gleiche k-Wert erhalten.

Ret.zeit:	1,42 min	Toluol
	2,25 min	Furocyclobuten

Die auf konstanten Standard umgerechneten Konzentrationen des Furocyclobutens (5) in GC-Einheiten in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und den verschiedenen Reaktionstemperaturen sind unter V.5.1. aufgeführt.

V.4.2.2. Thermolyse mit Unterschluß Sauerstoff

Je Meßlauf wurden 200 bis 250 μl einer ca. 2%-igen Lösung von Furocyclobuten in Pentan und Toluol als inneren Standard in die Mischapparatur injiziert. Zusammen mit einer definierten Menge Luft wurde die Mischung mit SF_6 auf 300 Torr aufgefüllt und in den Thermolyseofen expandiert.

Die Meßpunkte der Kinetikläufe sind unter V.5.2.1. aufgeführt. Die Ausgangskonzentrationen an Sauerstoff relativ zu eingesetztem Furocyclobuten (5) wurden mittels Simplex (s.a. Abb. 39, Tabellen unter V.5.2.2.) nach der Euler-Methode angepaßt.

Abb. 39: Auszug aus dem Simulationsprogramm zur numerischen Auswertung

```

SUBROUTINE RESPNS (GK,I,RESP,N,TS)
REAL GK(20,30),AA(30),BB(30),CC(30),DD(30),
1    EE(30),FF(30),GG(30),T(30),GRADC,ZZ(30)
COMMON AA,BB,CC,DD,EE,FF,GG,T,GRADC
RESPS=0
AAA=AA(1)*GK(6,I)/100.
BBB=BB(1)
CCC=CC(1)
DDD=GK(5,I)
EEE=EE(1)
100 DO 20 J=2,N
    TSS=(T(J)-T(J-1))/TS
    LL=TS
    DO 10 JJ=1,LL
        DDD=DDD-TSS*DDD*AAA*GK(1,I)*GK(3,I)/
1        (GK(2,I)+GK(4,I)+GK(3,I)*DDD)
        AAA=AAA-TSS*AAA*GK(1,I)+TSS*AAA*GK(1,I)*GK(2,I)/
1        (GK(2,I)+GK(4,I)+GK(3,I)*DDD)
10 CONTINUE
RESPS=RESPS+(AAA*100./GK(6,I)-AA(J))*2
20 CONTINUE
RESP=RESPS
RETURN
END

```

V.4.3. Kinetik der Thermolyse von 1,2,5,6-Hepta- tetraen (6)

V.4.3.1. Thermolyse unter Sauerstoffausschluß

Je Meßlauf wurden 350 μ l einer etwa 1%-igen Lösung von Allen (6) in Pentan sowie m-Xylol als inneren Standard direkt in den evakuierten Reaktionskolben injiziert. In regelmäßigen Abständen wurden Proben gezogen und per GC analysiert (s. V.4.1.). Dabei konnten neben dem Edukt A ohne Desaktivierung des Reaktionskolbens drei Produkte - B, C und D - und nach ausgiebiger Desaktivierung mit Triethylamin und Hexamethyldisilazan zwei Produkte - B und D - detektiert werden. (Aufklärung der Strukturen der Thermolyseprodukte: s. V.2.5.)

Ret.zeit:	4,06 min	m-Xylol (Standard)
	2,69 min	<u>A</u> (Edukt)
	2,51 min	<u>B</u>
	2,26 min	<u>C</u>
	2,00 min	<u>D</u>

Im folgenden wird die Menge an C bei gleichzeitigem Auftreten der Produkte B und C zu B addiert. Die bei der jeweiligen Temperatur auf konstanten Standard umgerechneten Konzentrationen in GC-Einheiten von A, B und D sind in Abhängigkeit von der Reaktionszeit unter V.5.3. aufgeführt.

V.4.3.2. Bestimmung des Expansionsfaktors

Der Expansionsfaktor in der Apparatur wurde als Funktion der Temperatur ermittelt. Dafür wurden 50 μ l Pentan direkt in den Reaktionskolben injiziert. In der Mischapparatur wurde eine Gasmischung aus m-Xylol als Standard, etwas Sauerstoff und viel SF₆ bis zu 300 Torr hergestellt. Diese Mischung wurde gegen den Lösungsdruck im Reaktionskolben expandiert. Durch

Testversuche (Expansion ohne Vordruck im Thermolyseofen) konnte sichergestellt werden, daß dadurch kein Substanzverlust auftrat und die Abweichungen der auf beide Arten gemessenen Expansionsfaktoren so gering war, daß der daraus bei den Konzentrationsberechnungen resultierende Fehler vernachlässigt werden durfte.

Der Expansionsfaktor ist hier definiert als Quotient des Druckes in der Mischapparatur vor der Expansion zum Druck in Mischapparatur und Thermolyseofen zusammen nach der Expansion.

Die pro Temperatur angegebenen Werte sind Mittelwerte aus jeweils fünf Meßwerten.

120°C:	2,7008
130°C:	2,5101
144°C:	2,4784

V.4.3.3. Thermolysen zur chemischen Aktivierung

Bei 130°C wurden Thermolysen des Allens (6) mit Sauerstoffüberschuß bei Gesamtdrücken zwischen 115 und 505 Torr durchgeführt. Die Menge an gebildetem P (Peroxid) wurde - wie bei allen Kinetikläufen mit Sauerstoff - durch Differenzbildung ermittelt und ist mit in die Tabellen unter V.5.5. aufgenommen worden.

V.4.3.4. Thermolyse mit Sauerstoff bei einem Gesamtdruck von 505 Torr

a. Wie unter V.4.3.2. beschrieben wurden bei verschiedenen Temperaturen Gasmischungen, die unter anderem Sauerstoff mit einem Partialdruck zwischen 10 und 20 Torr enthielten, gegen den Lösungsdruck im Reaktionskolben expandiert. Anschließend wird die Apparatur mit SF_6 auf einen Gesamtdruck von etwa 505 Torr gebracht. Die zugehörigen Tabellen sind unter V.5.5.1. aufgeführt.

b. Analoge Messungen wurden mit Sauerstoff im Unterschuß durchgeführt. Die Konzentrationen sind ebenfalls in den Tabellen unter V.5.5.2. zu finden.

V.5. Tabellen der Konzentrationen von Edukten und Produkten der kinetischen Messungen

V.5.1. Thermolysen von Furocyclobuten (5) mit Überschuß Sauerstoff

Die angegebenen Konzentrationen von (5) in GC-Einheiten sind auf den konstanten Standard bezogen.

1. Thermolyse bei 180,15°C

Zeit	[5]
200	94720
9000	89818
15000	87001
24000	82427
32000	79153
87000	58482
96500	55510
102500	53834
121000	48416

2. Thermolyse bei 190,06°C

Zeit	[5]
200	94158
5000	87904
10000	81948
15000	76207
20000	71168
25000	65977
30000	61598
35000	57599
40000	53902
45000	50343
50000	46932

3. Thermolyse bei 200,37°C

Zeit	[5]
200	94123
1000	92857
2500	87691
4300	82041
7400	73326
10300	65857
13500	58707
17000	51999
20000	46512
23000	41970
26000	37611
28000	35103

4. Thermolyse bei 209,68°C

Zeit	[5]
200	91938
1000	86039
2000	79435
4000	67316
6000	57107
8000	48708
10000	41377
12000	35356
16000	25772

5. Thermolyse bei 220,80°C		6. Thermolyse bei 230,76°C	
Zeit	[5]	Zeit	[5]
200	91580	150	87284
1000	77265	500	73806
1800	64869	900	60578
2600	55005	1300	49619
3000	50379	1700	41320
3900	41633	2900	23881
5100	32681	3500	18094

V.5.2. Thermolysen von Furocyclobuten (5) mit
Unterschuß Sauerstoff

V.5.2.1. Meßwerte der einzelnen Kinetikläufe

Die angegebenen Konzentrationen von (5) in GC-Einheiten sind auf konstanten Standard bezogen.

[O₂] wurde simuliert (siehe V.5.2.2.)

Nullpunkt: Beginn der Mischung

1. Thermolyse bei 189,81°C [5] = 9,6262 · 10 ⁻⁷ mol/l		2. Thermolyse bei 199,97°C [5] = 1,022 · 10 ⁻⁶ mol/l	
Zeit	[5]	Zeit	[5]
1000	61199	900	67323
3000	59768	2500	64151
33800	40547	18000	40608
38000	38546	21200	37169
42000	36953	25000	33779
48500	34322	28900	30463
91200	23441	32000	28440
110200	21676		

3. Thermolyse bei 205,83°C
 $[\underline{5}] = 5,867 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$

Zeit	$[\underline{5}]$
1000	39488
5000	32507
13200	22390
17100	18997
20000	16959
23000	15243
31000	12102
33000	11483
86200	7538
90000	7471

4. Thermolyse bei 209,83°C
 $[\underline{5}] = 9,748 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$

Zeit	$[\underline{5}]$
600	63363
2000	57175
3500	51753
5000	47087
10500	34013
12000	31586
13500	29367
15000	28039

5. Thermolyse bei 214,85°C
 $[\underline{5}] = 9,722 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$

Zeit	$[\underline{5}]$
700	63085
1100	60594
1700	56855
3700	46857
4700	43410
5700	39714
6700	36844
8200	33675
9700	31926
11400	29899
15200	28719

6. Thermolyse bei 219,38°C
 $[\underline{5}] = 7,524 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$

Zeit	$[\underline{5}]$
600	48562
1500	42904
2700	36536
6500	24363
8000	21909
10040	20045
14000	18498
30000	17604

7. Thermolyse bei $224,11^{\circ}\text{C}$
 $[\underline{5}] = 9,088 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$

Zeit	$[\underline{5}]$
600	59541
1000	54200
1400	49520
3800	29892
4400	26772
5000	23534
7500	15660
10000	11273
12000	9235
14000	7681
20000	5378
30000	4003

8. Thermolyse bei $229,84^{\circ}\text{C}$
 $[\underline{5}] = 9,300 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$

Zeit	$[\underline{5}]$
550	61153
1750	43020
2100	40188
3100	33189
3400	31671
4200	29203
5500	27346
7000	26537
8800	26098

9. Thermolyse bei $234,72^{\circ}\text{C}$
 $[\underline{5}] = 9,404 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$

Zeit	$[\underline{5}]$
630	61676
840	56214
1610	42125
2400	34061
2600	32632
2800	31484
3500	28343
3700	27761
6000	25383

V.5.2.2. Experimentelle und simulierte Produktverteilung

07/04/13.

STEYERWANN: FURDCYCLOBUTEN-THERMOLYSE: 199.97C

GK (1/5)		GK1 +3489E+04	GK2 +7661E+03	GK3 +1000E+11	GK4 +1000E-19	G5 +7063E-06	EDUKT +1022E-05	GK7 +1004E-19		
NR	ZEIT (S)	%-EDUKT	%-B	%-C	%-D2	%-E	%-F	%-G	%-SUMME	RESPONS
1	+0000E+00	START 100.000	+000	+000	69.108	+000	+000		100.00	
2	+1600E+04	EXP+1 95.290 BCR+1 95.103	+000 +000	+000 4.893	+000 64.213	+000 +000	+000 +000		95.29 100.00	+034077
3	+1420E+05	EXP+1 64.220 BCR+1 65.085	+000 +000	+000 34.913	+000 34.252	+000 +000	+000 +000		64.22 100.00	+747877
4	+1710E+05	EXP+1 60.323 BCR+1 59.973	+000 +000	+000 40.027	+000 29.142	+000 +000	+000 +000		60.32 100.00	+120565
5	+2030E+05	EXP+1 55.210 BCR+1 54.971	+000 +000	+000 45.029	+000 24.142	+000 +000	+000 +000		55.21 100.00	+036918
6	+2420E+05	EXP+1 50.170 BCR+1 49.827	+000 +000	+000 50.173	+000 19.000	+000 +000	+000 +000		50.17 100.00	+117733
7	+2900E+05	EXP+1 45.250 BCR+1 45.394	+000 +000	+000 54.636	+000 14.539	+000 +000	+000 +000		45.25 100.00	+012911
8	+3120E+05	EXP+1 42.240 BCR+1 42.339	+000 +000	+000 57.642	+000 11.333	+000 +000	+000 +000		42.24 100.00	+013919

MITTL.RESPONS: +397133
SCHREIT WEITE: 209.200

07/04/13.

STEYERWANN: FURDCYCLOBUTEN-THERMOLYSE: 189.81C

GK (1/5)		GK1 +1374E+04	GK2 +4911E+03	GK3 +1000E+11	GK4 +1000E-19	G5 +6777E-05	EDUKT +6026E-06	GK7 +7486E-23		
NR	ZEIT (S)	%-EDUKT	%-B	%-C	%-D2	%-E	%-F	%-G	%-SUMME	RESPONS
1	+0000E+00	START 100.000	+000	+000	65.703	+000	+000		100.00	
2	+2330E+04	EXP+1 97.067 BCR+1 97.473	+000 +000	+000 24.927	+000 62.471	+000 +000	+000 +000		97.06 100.00	+035138
3	+3030E+05	EXP+1 66.250 BCR+1 66.431	+000 +000	+000 33.549	+000 31.513	+000 +000	+000 +000		66.25 100.00	+40245
4	+3700E+05	EXP+1 62.981 BCR+1 63.217	+000 +000	+000 30.783	+000 26.282	+000 +000	+000 +000		62.98 100.00	+056138
5	+4130E+05	EXP+1 60.340 BCR+1 60.327	+000 +000	+000 39.673	+000 25.393	+000 +000	+000 +000		60.34 100.00	+002776
6	+4770E+05	EXP+1 56.091 BCR+1 56.058	+000 +000	+000 43.092	+000 21.076	+000 +000	+000 +000		56.08 100.00	+035172
7	+5920E+05	EXP+1 38.303 BCR+1 38.179	+000 +000	+000 61.921	+000 3.183	+000 +000	+000 +000		38.30 100.00	+048913
8	+1120E+06	EXP+1 35.420 BCR+1 35.534	+000 +000	+000 64.466	+000 4.539	+000 +000	+000 +000		35.42 100.00	+012896

MITTL.RESPONS: +169573
SCHREIT WEITE: 200.100

87/04/03.

STEVEMANN: FURCYCLBUTEN-THERMOLYSE: 209.89C

GR (1/5)		GK1 .5925E-04	GK2 .8645E+03	GK3 .1000E+11	GK4 .1000E-19	G2 .4754E-06	EDUKT .5867E-06	GK7 .1015E-19		
NR	ZEIT (S)	Z-EDUKT	Z-B	Z-C	Z-D2	Z-E	Z-F	Z-G	Z-SUMME	RESPONS
1	.0000E+00	START 100.000	.000	.000	81.035	.000	.000		100.00	
2	.4000E+04	EXP.: 82.320 BER.: 82.149	.000	.000	.000	.000	.000		82.32	.029184
3	.1229E+03	EXP.: 56.700 BER.: 56.560	.000	.000	.000	.000	.000		56.70	.019737
4	.1615E+03	EXP.: 48.110 BER.: 48.189	.000	.000	.000	.000	.000		48.11	.006317
5	.1900E+03	EXP.: 42.957 BER.: 43.139	.000	.000	.000	.000	.000		42.95	.035781
6	.2300E+03	EXP.: 38.600 BER.: 38.783	.000	.000	.000	.000	.000		38.60	.033558
7	.3000E+03	EXP.: 30.890 BER.: 30.474	.000	.000	.000	.000	.000		30.89	.030835
8	.3300E+03	EXP.: 26.080 BER.: 26.982	.000	.000	.000	.000	.000		26.08	.009634
9	.8400E+03	EXP.: 19.090 BER.: 19.054	.000	.000	.000	.000	.000		19.09	.001321
10	.8900E+03	EXP.: 18.920 BER.: 18.986	.000	.000	.000	.000	.000		18.92	.004375

MITTEL-RESPONS: .137736
SCHWITT WEITE: 200.000

87/04/03*.

STEVEMANN: FURCYCLBUTEN-THERMOLYSE: 214.85C

GR (1/5)		GK1 .1279E-03	GK2 .1176E+04	GK3 .1000E+11	GK4 .1000E-19	G2 .9342E-06	EDUKT .9722E-06	GK7 .1020E-19		
NR	ZEIT (S)	Z-EDUKT	Z-B	Z-C	Z-D2	Z-E	Z-F	Z-G	Z-SUMME	RESPONS
1	.0000E+00	START 100.000	.000	.000	54.947	.000	.000		100.00	
2	.4000E+03	EXP.: 75.050 BER.: 95.922	.000	.000	.000	.000	.000		96.05	.016467
3	.1000E+04	EXP.: 90.120 BER.: 90.219	.000	.000	.000	.000	.000		90.12	.009885
4	.3000E+04	EXP.: 74.280 BER.: 74.442	.000	.000	.000	.000	.000		74.28	.028076
5	.4000E+04	EXP.: 68.510 BER.: 68.208	.000	.000	.000	.000	.000		68.51	.091224
6	.5000E+04	EXP.: 62.940 BER.: 62.944	.000	.000	.000	.000	.000		62.95	.005038
7	.6000E+04	EXP.: 58.490 BER.: 58.567	.000	.000	.000	.000	.000		58.49	.027931
8	.7500E+04	EXP.: 53.380 BER.: 53.532	.000	.000	.000	.000	.000		53.38	.014991
9	.9000E+04	EXP.: 50.310 BER.: 50.210	.000	.000	.000	.000	.000		50.31	.090088
10	.1170E+05	EXP.: 47.390 BER.: 47.566	.000	.000	.000	.000	.000		47.39	.030601
11	.1450E+05	EXP.: 45.520 BER.: 45.491	.000	.000	.000	.000	.000		45.52	.000838

MITTEL-RESPONS: .175595
SCHWITT WEITE: 200.000

07/04/17.

STEVE RUMAH: FURCYCL7BUTCH-THIRMOLYSE: 209.83C

GRK (1/5)		GR1 +8335E+04	GR2 +1094E+04	GR3 +1000E+11	GR4 +1000E-19	GR5 +8710E-06	EDUKT +9748E-06	GR7 +1000E-19		
NR	ZEIT (S)	%-EDUKT	%-B	%-C	%-D2	%-E	%-F	%-G	%-SUMME	RESPONS
1	+0037E+02	START 130.000	+000	+000	63.702	+000	+000		100.00	
2	+1432E+04	EXP: 1 80.233 BCR: 1 90.610	+000 +000	+000 9.390	+000 34.317	+000 +000	+000 +000		90.23	+1446E+04
3	+2900E+04	EXP: 1 81.680 BCR: 1 81.765	+000 +000	+000 18.233	+000 45.476	+000 +030	+000 +000		81.68	+0071E+04
4	+4400E+04	EXP: 1 74.317 BCR: 1 74.044	+000 +000	+000 25.936	+000 37.759	+000 +000	+000 +000		74.31	+0708E+04
5	+8990E+04	EXP: 1 53.683 BCR: 1 53.577	+000 +000	+000 46.403	+000 17.346	+000 +030	+030 +000		53.68	+0068E+04
6	+1243E+05	EXP: 1 49.850 BCR: 1 49.835	+000 +000	+000 50.193	+000 13.555	+000 +000	+030 +000		49.85	+0020E+05
7	+1290E+05	EXP: 1 44.390 BCR: 1 44.646	+000 +000	+000 53.354	+000 10.397	+000 +000	+000 +000		44.39	+0877E+05
8	+1441E+05	EXP: 1 44.257 BCR: 1 44.064	+000 +000	+000 55.936	+000 7.816	+000 +000	+030 +000		44.25	+0365E+05

MITTELWERTS: +224848
SCHNITT WERT: 206.300

07/04/17.

STEVE RUMAH: FURCYCL7BUTCH-THIRMOLYSE: 219.39C

GRK (1/5)		GR1 +1397E+13	GR2 +1398E+04	GR3 +1399E+11	GR4 +1200E-19	GR5 +7707E-05	GR6 +7744E-05	GR7 +1400E-19	
NR	ZEIT (s)	%-EDUKT	%-B	%-C	%-D2	%-E	%-F	%-G	%-SUMME
1	+0390E+00	START 170.000	+000	+000	63.354	+000	+000		100.00
2	+0900E+02	EXP: 88.151 BCR: 89.061	+000	+000	11.739	+000	+000		88.151
3	+2103E+04	EXP: 75.240 BCR: 75.123	+000	+000	34.767	+000	+000		75.240
4	+5900E+04	EXP: 50.171 BCR: 50.419	+000	+000	49.592	+000	+000		50.171
5	+7403E+04	EXP: 49.123 BCR: 49.344	+000	+000	54.676	+000	+000		49.123
6	+9143E+04	EXP: 41.237 BCR: 41.872	+000	+000	58.929	+000	+000		41.237
7	+1340E+05	EXP: 38.790 BCR: 37.672	+000	+000	62.328	+000	+000		38.790
8	+1700E+05	EXP: 36.771 BCR: 36.577	+000	+000	63.427	+000	+000		36.771

MITTELWERTS: +274992
SCHNITT WERT: 201.130

07/04/07.

STEVE RUMAH: FURCYCL7BUTCH-THIRMOLYSE: 229.84C

		GR1	GR2	GR3	GR4	C2	EQUAT	GR7		
		+4341E+03	+1960E+04	+1000E+11	+1000E-19	+9310E-06	+9300E-06	+1000E-19		
NR	ZEIT (S)	%-EDUKT	%-B	%-C	%-D2	%-E	%-F	%-G	%-SUMME	RESPONS
1	+0300E+00	START 100.000	+000	+000	57.994	+000	+000		100.00	
2	+1300E+04	EXP: 70.850 BCR: 71.032	+000	+000	28.968	+000	+000		70.85	+082992
3	+1590E+04	EXP: 65.420 BCR: 59.385	+000	+000	34.612	+000	+000		65.42	+001037
4	+2330E+04	EXP: 54.273 BCR: 54.162	+000	+000	49.638	+000	+000		54.27	+011846
5	+2890E+04	EXP: 51.789 BCR: 51.917	+000	+000	48.083	+000	+000		51.79	+016039
6	+3633E+04	EXP: 47.750 BCR: 47.724	+000	+000	52.276	+000	+000		47.75	+000683
7	+4490E+04	EXP: 44.720 BCR: 44.902	+000	+000	55.498	+000	+000		44.72	+047490
8	+6490E+04	EXP: 43.390 BCR: 43.293	+000	+000	56.707	+000	+000		43.39	+009474
9	+8290E+04	EXP: 42.680 BCR: 42.932	+000	+000	57.068	+000	+000		42.68	+063468

MITTELWERTS: +151159
SCHNITT WERT: 206.000

87/04/13.

STEVENHAMB: FURDGYCLIBUTCH-THERMOLYSCL: 234.72C

GR (1/5)	GR1 +2372C=03	GR2 +2330F=04	GR3 +1300E+11	GR4 +1C00E+19	C2 +5578E=36	EDLKT +94C4E=36	GR7 +1600E=10			
MP	ZEIT (T)	T-CORRKT	T=D	T=C	T=D2	T=D	T=F	T=G	T-SUMME	RESPONS
1	+0330C+13	START 119.303	+000	+70C	56.312	+003	+300		100.00	
2	+2100C+13	EXP+ 91.163 SCR+ 91.382	+000	+000	+000	+003	+000		91.16 100.00	+058217
3	+7830C+33	EXP+ 69.300 SCR+ 69.523	+000	+00C	+000	+000	+000		69.30 107.00	+052099
4	+1770C+04	EXP+ 55.130 SCR+ 55.351	+333	+710	+002	+232	+000		55.23	+011796
5	+1770C+04	EXP+ 52.913 SCR+ 52.823	+000	+000	+000	+030	+000		52.91 100.00	+006726
6	+2270C+14	EXP+ 58.053 SCR+ 58.372	+000	+09C	+003	+000	+000		51.05 100.00	+031747
7	+2370C+04	EXP+ 49.330 SCR+ 49.253	+000	+330	+000	+000	+000		49.33 100.00	+014629
8	+2070C+14	EXP+ 45.053 SCR+ 45.087	+000	+03C	+000	+000	+000		45.05 100.00	+018790
9	+3070C+14	EXP+ 45.013 SCR+ 45.173	+000	+000	+000	+000	+000		45.01 100.00	+025525
10	+3270C+14	EXP+ 41.163 SCR+ 41.134	+000	+300	+000	+003	+000		41.16 100.00	+000658

MITTL-RESPONS: +150424
SCHWITT-VEIT: 235.137

87/04/12.

STEVENHAMB: FURDGYCLIBUTCH-THERMOLYSCL: 224.11C

GR (1/5)	GR1 +2743C=03	GR2 +2507E=04	GR3 +1300E+11	GR4 +1C00E+19	C2 +5578E=36	EDLKT +94C4E=36	GR7 +1600E=10			
MP	ZEIT (S)	T-CORRKT	T=D	T=C	T=D2	T=D	T=F	T=G	T-SURHE	RESPONS
1	+0300C+00	START 119.553	+000	+33C	94.722	+000	+000		11.00	
2	+4600C+00	EXP+ 91.733 SCR+ 91.228	+003	+000	+003	+000	+000		91.73	+037777
3	+9930C+33	EXP+ 81.173 SCR+ 81.232	+03C	+03C	+000	+000	+000		81.17	+062459
4	+2200C+04	EXP+ 55.173 SCR+ 55.153	+333	+070	+003	+003	+000		55.17	+031370
5	+3800C+04	EXP+ 44.953 SCR+ 44.133	+03C	+330	+000	+000	+000		44.95	+005144
6	+4600C+04	EXP+ 38.523 SCR+ 38.947	+00C	+03C	+030	+030	+000		38.52	+173572
7	+5900C+04	EXP+ 26.207 SCR+ 26.189	+000	+00C	+000	+003	+000		26.20	+009055
8	+9400C+04	EXP+ 16.333 SCR+ 16.711	+000	+030	+003	+000	+000		16.33	+000370
9	+1140C+05	EXP+ 15.513 SCR+ 15.258	+003	+00C	+000	+003	+000		15.51	+063714
10	+1340C+05	EXP+ 12.007 SCR+ 12.424	+000	+000	+003	+003	+000		12.00	+039232
11	+1740C+05	EXP+ 9.030 SCR+ 8.733	+000	+030	+000	+000	+000		9.03	+00167
12	+2340C+05	EXP+ 5.773 SCR+ 5.372	+000	+00C	+000	+000	+000		5.77	+022844

MITTL-RESPONS: +009563
SCHWITT-VEIT: 200.137

V.5.3. Thermolysen von 1,2,5,6-Heptatetraen (6)

Die in GC-Einheiten angegebenen Konzentrationen von (6) und der Produkte B (49) und D (53) sind auf Standard bezogen. Einige Werte entstammen Messungen mit Sauerstoff; dies ist dann in den Tabellen durch [49] = Σ [49] + [Peroxid]) besonders gekennzeichnet.

1. Thermolyse bei 108,65°C; [49] = Σ ([49] + [Peroxid])

Nullpunkt = Beginn der Mischung

Zeit	[6]	[49]	[53]
2000	96480	0	0
4000	89563	6436	481
7400	79750	16035	696
11100	70656	24919	905
15000	62291	32869	1320
20000	52883	42023	1574
25000	45628	48917	1936
30300	38063	56359	2058
35000	33173	60923	2384
40000	28142	65876	2462
45000	23735	67055	2690
86000	6367	87065	3048

2. Thermolyse bei 120,12°C [49] = Σ ([49] + [Peroxid])

Nullpunkt = Beginn der Expansion

Zeit	[6]	[49]	[53]
500	67474	2355	275
1300	62652	7000	452
2300	57566	11952	585
3400	51229	18070	809
4800	45875	23165	1065
6100	40409	28508	1187
7500	35576	33185	1343
9400	30678	37831	1596
11400	25598	42732	1774
13400	21022	47144	1937
15900	16789	51275	2040
18400	13702	54200	2202
21400	10693	57111	2301
23900	8223	59515	2365
25400	7445	60233	2426
26400	6595	61035	2473

3. Thermolyse bei 130,08°C

Lauf: 1			
Zeit	[6]	[49]	[53]
50	75371	585	0
400	69379	5079	0
800	65091	10217	396
1300	57510	16215	546
1800	51826	21306	896
2400	46010	27092	1132
3000	40477	31944	1345
3600	36023	36518	1505
4400	30529	41505	1722
5200	25966	49899	1912
6000	22088	49712	2097
6600	19677	52123	2207
7600	16280	55840	2388
10000	9829	60954	2607

4. Thermolyse bei 140,1 °C

Zeit	[6]	[49]	[53]
50	155444	1896	0
700	116347	38175	1732
1000	100601	51812	2597
1650	74405	76476	3602
2000	65138	89027	3940
2400	53396	97929	4455
2850	42447	102898	4856
3350	33654	110931	5319
4000	25324	121341	5730
5000	15501	128250	6056

9. Thermolyse bei 169,92°C

Zeit	[6]	[49]	[53]
50	72153	11951	676
300	26304	55701	3129
550	10188	72924	4189
800	4216	79734	4410
1050	1352	78865	4491

7. Thermolyse bei P = 114,4 Torr

Lauf : 4				
Zeit	[G]	[U]	[A]	[53]
750	68136	3739	1774	315
1000	64528	5729	3241	466
1300	60442	7467	5476	578
1700	55215	9680	8348	721
2100	50646	11669	10692	957
2500	46990	13156	12733	1085
3000	42060	16188	14474	1242
3700	36434	19170	16836	1524
4500	30763	21856	19533	1812
5500	24921	24785	22289	1968
6700	19117	26693	25868	2285
8500	13434	30713	27391	2426
11000	8343	32842	30121	2659
15300	3378	35563	32158	2865

V.5.5. Thermolysen von 1,2,5,6-Heptatetraen (G) mit Sauerstoff bei einem Gesamtdruck von 505 Torr

Die Peroxidberechnung erfolgt wie unter V.5.4.
Alle Konzentrationen in GC-Einheiten sind auf konstanten Standard bezogen.

V.5.5.1. Thermolysen mit mind. 100-fachem Überschuß O₂
Nullpunkt = Beginn der Mischung

Thermolyse bei 130,08°C

Lauf : 6				
Zeit	[G]	[U]	[A]	[53]
3050	42277	8108	18163	1319
3700	36787	9157	22388	1535
4500	31013	10345	26608	1900
5500	25303	12194	30456	1914
7200	17759	13894	36012	2201
8500	13350	14368	39776	2372
10000	9929	15940	41363	2634
14000	4314	16907	45811	2834

$$[U] : [A] = 24,38 : 75,62$$

 Thermolyse bei 120,17°C

Lauf : 2				
Zeit	[<u>G</u>]	[<u>U</u>]	[<u>A</u>]	[<u>53</u>]
3000	68575	3872	13575	527
4200	62123	5629	17890	907
6000	52934	7726	24641	1248
8000	43432	9337	32102	1678
10000	36192	10985	37483	1889
12000	30220	12323	41711	2295
15000	23145	14035	47043	2326
18500	17240	15493	51249	2567
22000	12362	16478	54936	2773
23600	10644	16970	56139	2796
26000	8565	17225	57946	2813

[U] : [A] = 23,04 : 76,96

 Thermolyse bei 143,65°C

Lauf : 2				
Zeit	[<u>G</u>]	[<u>U</u>]	[<u>A</u>]	[<u>53</u>]
1000	81594	12950	19147	2295
1250	70353	15755	27179	2699
1950	45780	22185	44435	3585
2300	37058	24581	50412	3935
2650	29973	26443	55372	4198
3000	25169	28380	58053	4384
3350	20631	29605	61133	4618
3700	16309	30330	64463	4884
4050	13279	31220	66506	4981
4700	8631	31686	70467	5202
5400	6410	33514	70812	5250
8300	1177	33605	75574	5629

[U] : [A] = 27,59 : 72,41

V.5.5.2. Thermolysen mit Sauerstoff im Unterschuß

Nullpunkt = Zeitpunkt der Expansion

Thermolyse bei 120,17°C

Lauf : 3

$[O_2]_0 = 3,09209 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$

$[G]_0 = 9,23012 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$

$[G]_0/\text{rel} = 71363$

Zeit	[G]	[U]	[A]	[53]
700	67474	2036	1578	275
1500	62652	4002	4257	452
2500	57566	6320	6891	585
3600	51229	8609	10720	805
5000	45875	11829	12595	1065
6300	40409	14329	15438	1187
7700	35576	17055	17389	1343
9600	30678	20948	18142	1596
11600	25598	24222	19769	1774
13600	21022	26935	21468	1937
16100	16789	30153	22381	2040
18600	13702	32826	22633	2202
21600	10693	35471	22899	2301
24100	8223	36867	23907	2365
25600	7445	37896	23596	2426
26600	6595	38378	23916	2473

Korrektur um 3,465% 53 (bis 26600 s)

Zeit	U%	[U-23%(U+A)]%	A%
700	2,86	1,70	2,22
1500	5,64	2,97	6,00
2500	8,93	4,64	9,74
3600	12,20	5,90	15,19
5000	16,83	8,84	17,92
6300	20,42	10,66	22,00
7700	24,36	13,04	24,83
9600	30,03	17,14	26,00
11600	34,81	20,27	28,41
13600	38,80	22,76	30,92
16100	43,50	26,07	32,29
18600	47,46	29,02	32,73
21600	51,36	31,92	33,16
24100	53,43	33,17	34,65
25600	54,97	34,46	34,23
26600	55,71	34,91	34,72

Korrektur um 23% chemische Aktivierung

Zeit	U% _{korr}	A% _{korr}	(U/A)
700	1,715	2,246	0,764
1500	3,046	6,168	0,494

2500	4,844	10,175	0,476
3600	6,297	16,215	0,388
5000	9,604	19,470	0,493
6300	11,816	24,377	0,485
7700	14,707	28,003	0,525
9600	19,675	29,849	0,659
11600	23,716	33,241	0,713
13600	27,108	36,829	0,736
16100	31,569	39,100	0,807
18600	35,583	40,125	0,887
21600	39,625	41,156	0,963
24100	41,601	43,454	0,957
25600	43,350	43,063	1,007
26600	44,078	43,835	1,006

Zeit	$[O_2]_t \cdot 10^{+7}$	$10^{-6}/[O_2]_t$
700	2,93	3,40
1500	2,67	3,75
2500	2,39	4,18
3600	1,98	5,05
5000	1,75	5,71
6300	1,42	7,04
7700	1,17	8,55
9600	1,04	9,62
11600	0,81	12,35
13600	0,56	17,86
16100	0,41	24,39
18600	0,34	29,41
21600	0,27	37,04
24100	0,11	90,91
25600	0,14	71,43
26600	0,08	125,00

Thermolyse bei 130,1°C

Lauf : 9

$[O_2]_0 = 1,6622 \cdot 10^{-7}$ mol/l

$[G]_0 = 8,11 \cdot 10^{-7}$ mol/l

$[G]_{0/rel} = 55266$

Zeit	$[G]$	$[U]$	$[A]$	$[53]$
880	46747	7043	1129	347
1230	42867	8552	3330	517
1630	39959	10626	3938	743
2130	35723	13422	5312	810
2630	32139	15818	6348	960
3330	28252	19173	6632	1210
4130	23653	21934	8342	1337
5130	19273	25278	9273	1442
6830	13950	29904	9581	1830
8630	9367	32595	11362	1941

11130	5972	36364	10830	2100
14130	3151	37962	11998	2155
15130	2530	38057	12531	2166

Korrektur um 4% 53

Zeit	U%	[U-24,4%(U+A)]%	A%
880	12,82	9,19	2,06
1230	15,62	10,33	6,08
1630	19,49	12,97	7,22
2130	24,65	16,26	9,75
2630	29,13	19,17	11,69
3330	35,47	23,82	12,27
4130	40,67	26,97	15,47
5130	46,96	31,30	17,23
6830	55,96	37,93	17,93
8630	61,13	41,02	21,30
11130	68,40	46,74	20,37
14130	71,48	48,53	22,59
15130	71,67	48,43	23,57

Korrektur um 24,4% chemische Aktivierung

Zeit	U% _{korr}	A% _{korr}	(U/A)
880	9,54	2,13	4,479
1230	10,91	6,42	1,699
1630	13,88	7,72	1,798
2130	17,75	10,64	1,668
2630	21,29	12,98	1,640
3330	26,96	13,88	1,942
4130	31,25	17,93	1,743
5130	37,11	20,43	1,816
6830	46,27	21,88	2,115
8630	51,35	26,66	1,926
11130	59,66	26,00	2,295
14130	62,99	29,31	2,149
15130	63,09	30,70	2,055

Zeit	[O ₂] _t · 10 ⁺⁷	10 ⁻⁶ /[O ₂] _t
880	1,53	6,52
1230	1,28	7,81
1630	1,21	8,26
2130	1,03	9,71
2630	0,90	11,17
3330	0,84	11,88
4130	0,60	16,56
5130	0,46	21,88
6830	0,37	26,95
8630	0,09	111,48
11130	0,13	77,52

Thermolyse bei 143,65°C

$$[O_2]_0 = 2,3746 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

$$[\underline{G}]_0 = 6,9026 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

$$[\underline{G}]_{0/\text{rel}} = 54138$$

Zeit	$[\underline{G}]$	$[\underline{U}]$	$[\underline{A}]$	$[\underline{53}]$
745	35135	14414	2910	1679
995	29933	17729	4517	1959
1245	25599	20645	5695	2199
1495	22243	23445	5986	2464
1795	18491	26139	7557	1951
2095	15694	28670	7749	2025
2445	12636	30393	8953	2156
2795	10069	32178	9482	2409
3145	8247	33731	9888	2272
3495	6653	34688	10568	2229
3845	5516	36117	10167	2338
4495	3743	37329	10597	2469
5195	2432	38106	10957	2643
5895	1668	38728	11144	2544
9995	139	39251	12137	2611
10695	91	39267	12178	2602

Korrektur um 4,82% 53

Zeit	U%	$[U-27,6\%(U+A)]\%$	A%
745	27,48	18,36	5,55
995	33,98	22,21	8,66
1245	39,75	25,75	10,96
1495	45,37	29,65	11,58
1795	50,09	32,27	14,48
2095	55,02	35,73	14,87
2445	58,47	37,58	17,22
2795	62,20	39,97	18,33
3145	65,03	41,77	19,06
3495	66,82	42,76	20,36
3845	69,72	45,06	19,63
4495	72,25	46,65	20,51
5195	74,00	47,70	21,28
5895	75,17	48,46	21,60
9995	76,18	48,65	23,55
10695	76,19	48,64	23,63

Korrektur um 27,6% chemische Aktivierung

Zeit	$U\%_{\text{korr}}$	$A\%_{\text{korr}}$	(U/A)
745	20,20	6,10	3,311
995	25,17	9,81	2,566
1245	29,94	12,75	2,348
1495	35,18	13,75	2,559
1795	39,27	17,61	2,230
2095	44,27	18,42	2,403
2445	47,50	21,77	2,182
2795	51,39	23,58	2,179
3145	54,43	24,85	2,190
3495	56,31	26,81	2,100
3845	59,81	26,06	2,295
4495	62,70	27,56	2,275
5195	64,72	28,87	2,242
5895	66,12	29,47	2,244
9995	67,13	32,50	2,066
10695	67,14	32,62	2,059

Zeit	$[O_2]_t \cdot 10^{+7}$	$10^{-6}/[O_2]_t$
745	2,08	4,81
995	1,90	5,25
1245	1,76	5,67
1495	1,72	5,83
1795	1,53	6,53
2095	1,49	6,70
2445	1,33	7,50
2795	1,25	8,02
3145	1,19	8,42
3495	1,09	9,14
3845	1,13	8,85
4495	1,06	9,45
5195	1,00	10,04
5895	0,97	10,34
9995	0,82	12,15
10695	0,82	12,24

VI. Literaturverzeichnis

- 1a. W.T. Borden, Diradicals, Wiley, Interscience, 1982
- b. N.J. Turro, Modern Molecular Photochemistry,
Benjamin/Cummings Publishing Co., Inc., 1978
- c. V. Bonacic-Koutecky, J. Koutecky, J. Michel,
Angew.Chem. 99, 216 (1987)
2. M. Rossi, K.D. King, D.M. Golden,
J.Am.Chem.Soc. 101, 1223 (1979)
3. Ch. Rüchard, H.-D. Beckhaus,
Top.Curr.Chem. 130, 1 (1986)
4. S.W. Benson, J.Chem.Phys. 34, 521 (1961)
- 5a. R. Hoffman, J.Am.Chem.Soc. 90, 1475 (1968)
- b. J.A. Horseley, Y.J.C. Moser, L. Salem, R.M. Stevens,
J.S. Wright, J.Am.Chem.Soc. 94, 279 (1972)
- c. W.v.E. Doering, Proc.Natl.Acad.Sci. USA 78, 5279 (1981)
6. B.P. Scholz, Dissertation, Ruhr-Univ. Bochum (1981)
7. P. Dowd, M. Chow, Tetrah. 38, 799 (1982)
8. K.W. Zilm, R.A. Merrill, M.M. Greenberg, J.A.Berson,
J.Am.Chem.Soc. 109, 1567 (1987)
9. W.v.E. Doering, V.G. Toscano, G.H. Beasley,
Tetrah. 27, 5299 (1971)
- 10a. M.J.S. Dewar, L.E. Wade, J.Am.Chem.Soc. 99, 4417 (1977)
- b. M.J.S. Dewar, G.P. Ford, M.L. McKee, H.S. Rzepa,
L.E. Wade, J.Am.Chem.Soc. 99, 5069 (1977)
11. R. Wehrli, H. Schmid, D. Bellus, H.-J. Hansen,
Helv.Chim.Acta 60, 1325 (1977)
12. K. Jelich, Dissertation, Ruhr-Univ. Bochum (1980)
- 13a. W.v.E. Doering, W.R. Roth, Tetrah. 18, 67 (1962)
- b. ibid., Angew.Chem. 75, 27 (1963)
- c. R.K. Hill, N.W. Gilman, Tetrah.Lett. **1967**, 1421
- d. K.J. Shea, R.B. Phillips,
J.Am.Chem.Soc. 102, 3156 (1980)
- e. H.E. Zimmermann, G.L. Grunewald,
J.Am.Chem.Soc. 88, 183 (1966)
14. W.R. Roth, M. Martin, Tetrah.Lett. **1967**, 3865

15. B. Hilterhaus, unveröffentl. Ergebnisse
16. D. Wollweber, Dissertation, Ruhr-Univ. Bochum (1985)
17. R.G. Bergman, K.P.C. Vollhardt, Chem.Comm. **1973**, 214
18. P. Vogel, M. Hardy, Helv.Chim.Acta 57, 196 (1974)
19. ibid., ibid. 63, 1149 (1980)
20. D. Wittich, Diplomarbeit, Ruhr-Univ. Bochum (1977)
21. E.H. Huntress, T.E. Lesslie, J. Bornstein,
 Org.Synth. Col.Vol.IV, 329
- 22a. M.P. Cava, A.A. Deana, J.Am.Chem.Soc. 81, 4266 (1959)
- b. M.P. Cava, R.L. Shirley, ibid. 82, 654 (1960)
23. R. Boese, persönl. Mitteilung
- 24a. M. Schindler, persönl. Mitteilung
- b. M. Schindler, W. Kutzelnigg,
 J.Chem.Phys. 76, 1976 (1982)
25. B. Bak, D. Christiansen, W.B. Dixon, L. Hansen-Nygaard,
 J.R. Andersen, M. Schottländer,
 J.Mol.Spectrosc. 9, 142 (1962)
26. u.a. O.Ermer, Angew.Chem. 99, 791 (1987)
27. R. Janoschek, Angew.Chem. 99, 1332 (1987)
- 28a. G.W. Wheland, "Resonance in Organic Chemistry",
 Wiley & Sons, Inc., New York, 1961
- b. M.P. Carmody, M.J. Cook, N.L. Dassanayake,
 A.R. Katritzky, P. Linda, R.D. Track,
 Tetrahed. 32, 1767 (1976)
- c. M.J. Cook, A.R. Katritzky, P. Linda,
 Adv.Heterocycl.Chem. 17, 260 (1974)
29. J.D. Cox, G. Pilcher, "Thermochemistry of Organic and
 Organometallic Compounds", Academic Press Inc.,
 Ltd., London, 1970
30. J.B. Pedley, R.D. Naylor, S.P. Kirby, "Thermochemical
 Data of Organic Compounds", Chapman and Hall Ltd.,
 New York, 1986
31. W.R. Roth, modifiziertes Kraftfeld, persönl. Mitteilung
32. W.R. Roth, H.-W. Lennartz, Chem.Ber. 113, 1806 (1980)
33. W. Grimme, L. Schumachers, W.R. Roth, R. Breuckmann,
 Chem.Ber. 114, 3197 (1981)

34. P.J. Robinson, K.A. Holbrook, "Unimolecular Reactions", Wiley-Interscience 1972
35. G.H. Barrow, "Physikalische Chemie", Teil I, Bohmann-Verlag, Wien 1973, S.47
36. J. Wirtz, E. Hasler, E. Gassmann, Helv.Chim.Acta 68, 777 (1985)
37. R. Langer, Dissertation, Ruhr-Univ. Bochum (1987)
- 38a. W.R. Roth, G. Erker, Angew.Chem. 85, 510 (1973)
 - b. G. Erker, Dissertation, Ruhr-Univ. Bochum (1973)
39. D. Wittich, Dissertation, Ruhr-Univ. Bochum (1982)
40. W.T. Borden, D.A. Hrovat, Ping Du, J.Am.Chem.Soc. 108, 8086 (1986)
41. W.R. Moore, H.R. Ward, J.Org.Chem. 25, 2073 (1960)
42. W.v.E. Doering, A.K. Hoffmann, J.Am.Chem.Soc. 76, 6162 (1954)
- 43a. M. Makosza, M. Federynski, Synth.Comm. 3, 305 (1973)
 - b. E.v.Dehmlow, Angew.Chem. 86, 187 (1974)
 - c. E.v.Dehmlow, Angew.Chem. 89, 521 (1977)
- 44a. L.E. Schniepp, H.H. Geller, J.Am.Chem.Soc. 67, 54(1945)
 - b. R.E. Benson, B.C. McKusick, Org.Synth. Col.Vol.IV, 746
45. Chr. Beck, unveröffentl. Ergebnisse
46. M. Martin, unveröffentl. Ergebnisse
47. S.W. Benson, "Thermochemical Kinetics", John Wiley & Sons, Inc., New York 1968
48. Th. Schmidt, Dissertation, Ruhr-Univ. Bochum (1972)
49. S.W. Benson, H.E. O'Neal, "Kinetic Data of Gas-Phase Unimolecular Reactions", Nat.Stand.Ref. Series NBS 21 (1970)
- 50a. W.H. Okamura, Acc.Chem.Res. 16, 81 (1983)
 - b. Chr.G. Knudsen, R.A.S. Chandraratna, L.P. Walkeapää, Y.S. Chauhan, St.C.Carey, Th.M. Cooper, R.R. Birge, W.H. Okamura, J.Am.Chem.Soc. 105, 1626 (1983)
- 51a. A. Haces, E.M.G.A. v.Kruchten, W.H. Okamura, Tetrah.Lett. **1982**, 2707
 - b. A. Alexakis, P. Mangeney, J.F. Normant, Tetrah.Lett. **1985**, 4197

52. W.H. Watanabe, L.E. Conlon,
J.Am.Chem.Soc. 79, 2828 (1957)
- 53a. J.K. Crandall, C.F. Meyer, J.Org.Chem. 35, 3049 (1970)
- b. I. Dyong, R. Wiemann, Chem.Ber. 113, 1592 (1980)
- c. I. Dyong, H. Friege, Th. zu Höne,
Chem.Ber. 115, 256 (1982)
54. L.A. VanDijk, B.J. Lankwerden, J.G.C.M. Vermeer,
A.J.M. Weber, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 90, 801 (1971)
- 55a. G. Hesse, R. Hagel, Chromatographia 6, 274 (1973)
- b. K. Schlögl, M. Widhelm, Chem.Ber. 115, 3042 (1982)
56. K. Mori, H. Akao, Tetrah.Lett. **1978**, 4127
- 57a. R. Noyori, I. Tomino, M. Nishizawa,
J.Am.Chem.Soc. 101, 5843 (1979)
- b. R. Noyori, I. Tomino, M. Yamado, M. Nishizawa,
J.Am.Chem.Soc. 106, 6717 (1984)
- c. R. Noyori, M. Suzuki, Angew.Chem. 96, 854 (1984)
- 58a. M.M. Midland, D.C. McDowell, R.L. Hatch, A. Tramontano,
J.Am.Chem.Soc. 102, 867 (1980)
- b. H.C. Brown, Angew. Chem. 92, 675 (1980)
- 59a. J.-P. Vigneron, I. Jacquet, Tetrah. 32, 939 (1976)
- b. J.-P. Vigneron, V. Bloy, Tetrah.Lett. **1979**, 2683
- c. J.-P. Vigneron, V. Bloy, Tetrah.Lett. **1980**, 1735
60. O. Manara, G. Rosenkranz, F. Sondheimer,
J.Chem.Soc. **1953**, 2189
61. K. Bowden, I.M. Heilbron, E.R.H. Jones, B.C.L. Weedon,
J. Chem.Soc. **1946**, 39
62. K.K. Chan, N.C. Cohen, J.P. DeNoble, A.C. Specian jr.,
G. Saucy, J.Org.Chem. 41, 3497 (1976)
63. R.S. Brinkmeyer, V.M. Kapoor,
J.Am.Chem.Soc. 99, 8339 (1977)
64. W.H. Pirkle, C.W. Boeder, J.Org.Chem. 43, 2091 (1978)
- 65a. s. Lit. 56.
- b. K. Sato, T. Nakayama, K. Mori,
Agric.Biol.Chem. 43, 1571 (1979)
- c. K. Mori, H. Akao, Tetrah. 36, 91 (1980)
- d. K. Mori, T. Nukada, T. Ebata, Tetrah. 37, 1343 (1981)
66. H. Lindlar, Helv. 35, 446 (1952)

- 67a. U.H. Brinker, K. Gomann, unveröffentl. Ergebnisse
- b. I. Fleischhauer, U.H. Brinker,
 Tetrah.Lett. 24, 3205 (1983)
- c. U.H. Brinker, M. Boxberger, J.Chem.Res. **1983**, 100
- 68. G. Knohl, unveröffentl. Ergebnisse
- 69. B. Stevermann, Diplomarbeit, Ruhr-Univ. Bochum (1984)
- 70. V.M. Mićović, M.L. Mihailović,
 J.Org.Chem. 18, 1190 (1953)

Lebenslauf

- 02.01.60 geboren in Gelsenkirchen-Buer als Tochter
des Juristen Wilhelm Stevermann und seiner
Ehefrau Maria, geb. Nachbarschulte.
- 1966-1969 Besuch der Grundschule in Gelsenkirchen-
Buer, Pfefferackerstraße
- 1969-1978 Besuch des Annette-von-Droste-Hülshoff-
Gymnasiums in Gelsenkirchen-Buer,
Abschluß Abitur
- Oktober 1978 Immatrikulation an der Ruhr-Universität
Bochum, Fachrichtung Chemie
- August 1984 Erlangung des akadem. Grades Dipl.-
Chemikerin nach Ablegung der Hauptprüfung
und Durchführung einer Diplomarbeit am
Institut für Organische Chemie I der Ruhr-
Universität Bochum unter der Leitung von
Herrn Prof. Dr. W.R. Roth
- April 1985 - Anfertigung der vorliegenden Dissertation am
Mai 1988 Institut für Organische Chemie I der Ruhr-
Universität Bochum unter der Leitung von
Herrn Prof. Dr. W.R. Roth.

